

KARL MÜLLER

QUANTENTHEORETISCHE
MODELLRECHNUNGEN
FÜR HYDRIDE VOM TYP XH_3

FRANKFURT AM MAIN 1965

QUANTENTHEORETISCHE MODELLRECHNUNGEN

FÜR HYDRIDE VOM TYP XH_3

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

vorgelegt von
Karl Müller
aus Waldhausen

1965



1. Gutachter: Prof. Dr. Hermann Hartmann

2. Gutachter: Prof. Dr. Heinz Bilz

Tag der mündlichen Prüfung: 28.5.1965

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	4
II. Grundlagen	
A. Der Hamiltonoperator und die Zustandsfunktion	6
B. Anwendung des Pseudoneonmodells auf Hydride XH_3	7
III. Störungsrechnung für CH_3 und CH_3^+	
A. Formalismus der Störungsrechnung	9
B. Die erste Näherung	
1. Grundzustand und erster angeregter Zustand von CH_3	11
2. Grundzustand und erster angeregter Zustand von CH_3^+	15
C. Die zweite Näherung	
1. Allgemeines zur Anwendung des störungstheoretischen Modells	17
2. CH_3 in zweiter Näherung	23
3. CH_3^+ in zweiter Näherung	41
D. Diskussion	
1. Valenzwinkel	48
2. Energiewerte	51
IV. Variationsrechnung	
A. Die Methode	53
B. Ergebnisse	55
1. Atome	56
2. CH_3^+ mit angeregten Zuständen, CH_3 und CH_3^-	57
3. Weitere Hydride mit 6, 7 und 8 Valenzelektronen	64
V. Zusammenfassung	66
VI. Anhang	
A. Energieberechnungen	
1. Integrale	68
2. Energieberechnungen für die erste Näherung	71
3. Die Matrixelemente H'_{jm} der zweiten Näherung	73
B. Transformationsverhalten der Termfunktionen	76
Literaturverzeichnis	77



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551901_0023

I. Einleitung

Hydride der Elemente der ersten Reihe des Periodensystems mit einer Gesamtzahl von 10 Elektronen wurden von Hartmann und Mitarbeitern (1) nach dem Pseudoneonmodell berechnet. Die in Wirklichkeit sehr komplizierte Bewegung der Elektronen in einem solchen Molekül beschreibt dieses Modell vereinfachend: die Elektronen sollen sich in nullter Näherung im Feld eines Zentrums bewegen, die Protonen werden als Störung betrachtet. Diese Näherungsannahme wird durch die guten Ergebnisse, zum Beispiel bei der Berechnung der Energie und der Normalfrequenzen von CH_4 und NH_4^+ (1b), gerechtfertigt. Zahlreiche weitere Arbeiten mit Einzentrenfunktionen sind inzwischen erschienen. Bei den meisten diente CH_4 (2) als Prüfstein.

Moleküle wie NH_3 oder H_2O haben als "vereinigtes Atom" zwar ebenfalls die Elektronenkonfiguration von Neon; man erhält mit einer kugelsymmetrischen Zustandsfunktion bei vorgegebenen Valenzwinkeln auch gute Werte für Energie, Bindungslängen und Kraftkonstanten (3). Die pyramidale oder gewinkelte Anordnung der Atome in diesen Molekülen kann jedoch nur durch eine von der Kugelsymmetrie abweichende Verteilung der Elektronendichte erklärt werden. Im Rahmen des Pseudoneonmodells kommen die Valenzwinkel durch das Wechselspiel der Abstoßung der Protonen mit dem Energiegewinn durch Polarisationszustände (5). Dementsprechend konnten Hartmann und Gliemann (1c) die Valenzwinkel von CH_3^- , NH_3 und OH_3^+ berechnen, indem sie wasserstoffähnliche Einelektronenfunktionen mit Koeffizienten, die eine Polarisierung senkrecht zur Protonenebene ermöglichen, verwendeten.

In der vorliegenden Arbeit soll am Beispiel von CH_3 und CH_3^+ die Abhängigkeit der Energie von der Molekülgeometrie untersucht werden. CH_3 ist für die Theorie der π -Elektronensysteme von Interesse (6), da es als eine Äthylenhälfte angesehen werden kann. Herzberg ist es gelungen, das UV-Spektrum des CH_3 -Radikals in hoher Auflösung zu erhalten, und er schließt aus der Schwingungs- und Rotationsstruktur, daß es eben oder fast eben ist (7). Nach den Regeln von Walsh (8) dagegen sollte CH_3 pyramidal gebaut sein. Diese qualitativen Regeln über den

Zusammenhang von Molekülbau und Zahl der Valenzelektronen lassen sich jedoch auf Grenzfälle für den Übergang von linearer oder ebener zu gewinkelter Struktur nur mit Vorbehalt anwenden, da sie die Abstoßung der Kerne nicht berücksichtigen. Über die Abstufung der Eigenschaften von Molekülen mit gleicher Elektronenzahl geben sie ihrer Natur nach keine Aussage.

Welche Näherungsmethode man wählt, hängt von dem verfolgten Ziel ab. Will man die Zustandsfunktion eines Moleküls möglichst genau berechnen, so könnte man nach Hartree und Fock diejenige Funktion, welche die bestmögliche Form eines antisymmetrischen Produkts von Einelektronenfunktionen darstellt, ermitteln. In der Roothaanschen Modifikation dieser Methode (4) hat dann die Verwendung einer Basis von Funktionen, die alle auf ein Zentrum bezogen sind, nur rechentechnische Gründe (2g). Abgesehen von dem großen Rechenaufwand hat ein solches Verfahren den Nachteil, daß es schwierig ist, aus der für ein Molekül erhaltenen Funktion allgemeine Aussagen abzuleiten und daß es auf Moleküle mit nichtabgeschlossenen Schalen nur mit gewissen Einschränkungen angewendet werden kann.

Es soll daher versucht werden, durch eine Störungsrechnung, die auf der einfachen Pseudoneon-Näherung aufbaut, Zusammenhänge zwischen der Molekülgeometrie einerseits und der Energie und der Zustandsfunktion andererseits zu finden. Die Störungsrechnung hat den Vorteil, daß sie das Ergebnis in übersichtlicher und leicht interpretierbarer Weise liefert und dadurch den Modellcharakter der Rechnung besonders hervorhebt. Da man aus experimentellen Untersuchungen weiß, daß die Hydride vom Typ XH_3 gewisse Symmetrieeigenschaften haben, können die Formeln für die Energie und die Zustandsfunktion durch Anwendung der Gruppentheorie weitgehend vereinfacht werden.

II. Grundlagen

A. Der Hamiltonoperator und die Zustandsfunktion

Systeme im Zustand konstanter Energie, wie es die zu untersuchenden Moleküle sein sollen, werden durch die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\underline{H} \Psi_n = E_n \Psi_n$$

beschrieben, wobei Ψ_n die Eigenfunktionen und E_n die Energieeigenwerte zum Hamiltonoperator $\underline{H}$ sind.

Der Hamiltonoperator ist, wenn man den Spin und andere relativistische Effekte nicht berücksichtigt, in atomaren Einheiten

$$(1) \quad \underline{H} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \frac{1}{M_k} \Delta_k - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k < l}^M \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}}$$

$$\underline{H} = -\frac{1}{2} \sum_k \frac{1}{M_k} \Delta_k + H_{El.} = H_K + H_{El.}$$

$\underline{H}_{El.}$ ist der Hamiltonoperator für ein Molekül mit ruhenden Kernen, H_K ist der Operator für die kinetische Energie der Kerne. Die Indizes k, l bezeichnen die M Kerne, die Indizes i, j die N Elektronen. Ferner ist

$$\begin{aligned} M_k &= \text{Masse des Kernes } k \\ Z_k &= \text{Ladung " " } k \\ r_{ik} &= \text{Abstand des } i\text{-ten Elektrons vom } k\text{-ten Kern} \\ r_{ij} &= \text{Abstand zweier Elektronen} \\ r_{kl} &= \text{Abstand zweier Kerne} \end{aligned}$$

Wenn man nach Born und Oppenheimer (9) die Zustandsfunktion eines Moleküls als Produkt einer Funktion $\Psi_{El.}$ für die Elektronen im Feld der festgehaltenen Kerne mit einer Funktion Ψ_K für die Kerne annimmt, so führt dies zu einer Gleichung

$$(2) \quad \underline{H}_{El.} \Psi_{El.} = E_{El.}(R_k) \Psi_{El.}$$

deren Eigenwerte $E_{El.}(R_k)$ die Energie der Elektronen unter Einfluß der potentiellen Energie der Kerne darstellen und die von den Molekülparametern abhängen.

Unter Vernachlässigung von Gliedern, die die Bewegung der Kerne mit der Elektronenbewegung koppeln, kann man die Schrödingergleichung für die Kernbewegung

$$(3) \quad \left\{ -\frac{1}{2} \sum_k \frac{1}{M_k} \Delta_k + E_{el}(\mathcal{R}_k) \right\} \Psi_K = E \Psi_K \quad \text{schreiben.}$$

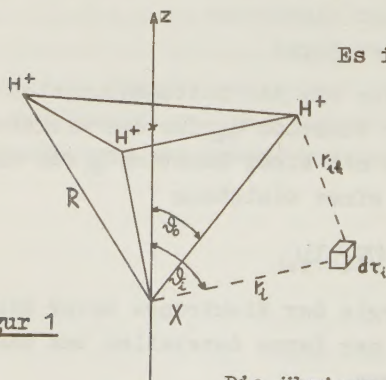
Gl.(3) wird zur qualitativen Diskussion der Ergebnisse in Abschnitt III D herangezogen. Ist nämlich die kinetische Energie der Kerne eine Funktion von nur einer Koordinate und ist $E_{el}(\mathcal{R}_k)$ quadratisch in dieser Koordinate, so ist (3) die Schrödingergleichung des harmonischen Oszillators mit den wohlbekannten Eigenfunktionen und Eigenwerten.

B. Anwendung des Pseudoneonmodells auf Hydride XH_3

Alle experimentellen Untersuchungen sprechen dafür, daß die Hydride XH_3 die Symmetrie D_{3h} wie CH_3^+ (7) und NH_3^+ (10) oder C_{3v} wie NH_3 (11) haben. Ein Molekül XH_3 von der Gestalt eines gleichseitigen Dreiecks oder einer regulären Pyramide mit X in der Spitze wird durch zwei Koordinaten, etwa R und ϑ_0 nach Fig.1, vollständig beschrieben. Die potentielle Energie der Kerne nimmt dadurch eine sehr einfache Form an.

Der Hamiltonoperator ist daher bei ruhenden Kernen

$$(4) \quad \underline{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Z_0}{r_i} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^3 \frac{1}{r_{ik}} + \frac{3}{R} \left(Z_0 + \frac{1}{\sqrt{3} \sin \vartheta_0} \right)$$



Figur 1

Es ist Z_0 = Ladung des Kernes X

r_i = Abstand des i-ten Elektrons vom Kern X

R = Abstand eines Protons vom Kern X

ϑ_0 = Winkel Figurenachse - X-H-Bindung

Die übrigen Bezeichnungen sind wie in Gl.(1).

Die Glieder des Hamiltonoperators (4) stehen im einzelnen für die kinetische Energie der Elektronen, die potentielle Energie Zentralkern - Elektronen, die potentielle Energie der Elektronen unter sich, der Elektronen zu den Wasserstoffkernen und der Atomkerne unter sich.

Nach dem Pseudoneonmodell wird zum Hamiltonoperator (4) ein Glied $-\sum_i \frac{Z}{r_i}$ addiert und subtrahiert und $\underline{H}$ dann aufgeteilt in

$$(5a) \quad \underline{H}^0 = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_i \frac{Z}{r_i} \quad \text{und}$$

$$(5b) \quad \underline{H}' = -\sum_i \frac{Z_0 - Z}{r_i} + \sum_{i \neq k} \frac{1}{r_{ik}} - \sum_i \sum_k \frac{1}{r_{ik}} + \frac{3}{R} \left(Z_0 + \frac{1}{13 \sin \varphi_0} \right)$$

Der Operator $\underline{H}^0$ der nullten Näherung enthält die Einelektronenoperatoren

$$(6) \quad \underline{h}_i^0 = -\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i}$$

$-\frac{Z}{r_i}$ ist die potentielle Energie des i-ten Elektrons im Feld eines Kernes mit der effektiven Ladung Z. Die Eigenfunktionen von $\underline{h}^0$ sind die Eigenfunktionen des Keplerproblems

$$(7) \quad \phi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi | Z) = R_{n,l}(r|Z) \cdot \Theta_{l,m}(\vartheta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

mit den Eigenwerten $\epsilon = -\frac{1}{2n^2} Z^2$. $\underline{H}'$ ist ein Störoperator. Sämtliche Elektronen werden dem Zentralatom X zugerechnet und durch die dort zentrierten wasserstoffähnlichen Funktionen beschrieben. Als Funktion nullter Näherung des Gesamtsystems werden aus den Einelektronenfunktionen $\phi(n,l,m)$ aufgebaute Heisenberg-Slater-Determinanten verwendet. Es sind Eigenfunktionen zu $\underline{H}^0$ mit den Eigenwerten

$$(8) \quad E^0 = \sum_i \epsilon_i = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{n_i^2} Z^2$$

Die Energie nullter Näherung hängt daher nur von den Hauptquantenzahlen n_i ab.

In unserem Modell ist somit

$\text{NH}_3, \text{CH}_3^-$	ein Pseudoneon mit der Konfiguration	$1s^2 2s^2 2p^6$
$\text{NH}_3^+, \text{CH}_3, \text{BH}_3^-$	ein Pseudofluor " " "	$1s^2 2s^2 2p^5$
$\text{NH}_3^{++}, \text{CH}_3^+, \text{BH}_3$	Pseudo-sauerstoff " " "	$1s^2 2s^2 2p^4$

Die Funktion nullter Näherung für den Grundzustand eines Neonatoms oder Pseudoneons ist zum Beispiel

$$(9) \quad \Psi^0 = \frac{1}{\sqrt{8!}} \sum_{r=1}^{8!} (-1)^r P_r \left\{ \phi(200\frac{1}{2}14) \phi(200\frac{1}{2}12) \phi(211\frac{1}{2}13) \phi(211\frac{1}{2}14) \cdot \right. \\ \left. \cdot \phi(210\frac{1}{2}15) \phi(210\frac{1}{2}16) \phi(211\frac{1}{2}17) \phi(211\frac{1}{2}18) \right\}$$

$$\text{mit } E^0 = \sum_{i=1}^8 \epsilon_i = 8(-\frac{1}{8}Z^2) = -Z^2$$

Der Grundzustand ist nicht entartet und stellt einen 1S -Term dar.

Da die 1s-Elektronen des Kohlenstoffs und Stickstoffs bei der chemischen Bindung eine untergeordnete Rolle spielen, sollen sie nur dadurch berücksichtigt werden, daß sie die Ladung des Kernes X um zwei Einheiten abschirmen. Im Hamiltonoperator (5) wird nur über die äußeren Elektronen summiert und nur sie werden in die H-S-Determinanten aufgenommen.

III. Störungsrechnung für CH_3 und CH_3^+

A. Formalismus der Störungsrechnung

Ein Eigenwertproblem $\underline{H}\Psi = E\Psi$, dessen Hamiltonoperator sich darstellen läßt durch

$$(10) \quad \underline{H} = \underline{H}^0 + \lambda \underline{H}',$$

wobei λ irgendein Parameter und $\lambda \underline{H}'$ klein gegen $\underline{H}^0$ ist, kann mit Hilfe der Störungstheorie näherungsweise gelöst werden, wenn man die Eigenwerte E_n^0 und die Eigenfunktionen Ψ_n^0 des ungestörten Problems

$$(11) \quad \underline{H}^0 \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^0$$

kennt. (Vgl. 5,12 und die Lehrbücher der Quantentheorie). Es wird angenommen, daß sich E und Ψ nach Potenzen von λ entwickeln lassen:

$$(12a) \quad E = E^0 + \lambda E^1 + \lambda^2 E^2 + \dots$$

$$(12b) \quad \Psi = \Psi^0 + \lambda \Psi^1 + \lambda^2 \Psi^2 + \dots$$

Ist der anzunähernde Eigenwert E_n in nullter Näherung nicht entartet, so ist, wenn man $\lambda = 1$ setzt, in erster Näherung

$$(13a) \quad E_n^{(1)} = E_n^0 + H'_{nn}$$

$$(13b) \quad \Psi_n^{(1)} = \Psi_n^0 + \sum_m^i \frac{H'_{nm}}{E_n^0 - E_m^0} \Psi_m^0$$

und in zweiter Näherung

$$(14) \quad E_n^{(2)} = E_n^0 + E_n^I + E_n^{II} = E_n^0 + H'_{nn} + \sum_m^i \frac{|H'_{nm}|^2}{E_n^0 - E_m^0}$$

Dabei ist $H'_{nm} = (\Psi_m^0, \underline{H}' \Psi_n^0) = \int \Psi_m^{0*} \underline{H}' \Psi_n^0 dt$ und $\sum_m^i$ bedeutet, daß über alle m außer n summiert werden soll.

Geht der gesuchte Eigenwert E_n aus den g in nullter Näherung entarteten Zuständen $E_1^0 = E_2^0 = \dots = E_g^0$ hervor, dann ist die "richtige" Funktion nullter Näherung eine Linearkombination

$$(15) \quad \chi_n^0 = \sum_{m=1}^g c_{nm} \Psi_m^0,$$

deren Koeffizienten aus dem homogenen linearen Gleichungssystem

$$(16) \quad \sum_{m=1}^g c_{nm} (H'_{nm} - \Delta_{nm} E_n^I) = 0 \quad n = 1, 2, \dots, g$$

zu bestimmen sind. Es ist $\Delta_{nm} = (\Psi_n^0, \Psi_m^0) = \int \Psi_n^{0*} \Psi_m^0 dt$ und, da die Funktionen stets normiert und orthogonal sein sollen,

$$\Delta_{nm} = \delta_{nm} = \begin{cases} 0 & \text{für } n \neq m \\ 1 & \text{für } n = m \end{cases}$$

E_n^I ist die Störenergie in erster Näherung. Das Gleichungssystem (16) hat nur dann eine nichttriviale Lösung, wenn

$$(17) \quad |H'_{nm} - \delta_{nm} E_n^I| = 0 \text{ ist.}$$

Diese Gleichung in E_n^I hat g Wurzeln, von denen eine E_n^I ist.

Durch Einsetzen von E_n^I in (16) erhält man unter Berücksichtigung der Normierungsbedingung $\sum_m c_{nm}^* c_{nm} = 1$ die richtige Funktion nullter Näherung χ_n^0 .

Die zweite Näherung für die Energie wird wiederum nach Gl.(14) berechnet, jedoch ist in den Matrixelementen H'_{nm} die Funktion χ_n^0 zu verwenden:

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} H'_{nm} &= (\chi_n^0, \underline{H}' \Psi_m^0) = \left(\sum_{l=1}^g c_{nl} \Psi_l^0, \underline{H}' \Psi_m^0 \right) = \sum_{l=1}^g c_{nl} (\Psi_l^0, \underline{H}' \Psi_m^0) \\ \text{Statt } \sum_m^i &\text{ ist in (14) } \sum_{m=1}^g \text{ zu schreiben.} \end{aligned} \right.$$

Für die folgende Rechnung wird angenommen, daß die Reihenentwicklung (12) von E und Ψ konvergiert, obwohl durch den Störoperator neue Singularitäten eingeführt werden. Die Kontinuumsfunktionen werden vernachlässigt.

H^0 hat nach Gl.(5a) die Form $-\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_i \frac{Z}{r_i}$.

Um die Forderung, daß H' (5b) klein gegen H^0 sein soll, zu erfüllen, könnte man nach einem Vorschlag von Parr (2g) alle von

der speziellen Geometrie des Moleküls unabhängigen Terme von (4) in H^0 einschließen:

$$(19) \quad H^0 = \sum_i \left\{ -\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z_i}{r_i} - \frac{K}{r_i} \right\} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

K ist die Zahl der Wasserstoffkerne, $\frac{K}{r_i}$ der winkelunabhängige Teil der Entwicklung von $\frac{1}{r_{ik}}$ nach Kugelflächenfunktionen. Das Eigenwertproblem zu H^0 ist dann aber nicht mehr exakt zu lösen. Es wird sich zeigen, daß es genügt, die zusätzlichen Terme in qualitativer Weise zu berücksichtigen.

B. Die erste Näherung

1. Grundzustand und erster angeregter Zustand von CH_3

Für ein Pseudofluor gibt es in unserer nullten Näherung acht entartete Funktionen:

a) Zur Konfiguration $2s^2 2p^5$ einen 2P -Term mit den Funktionen

	M_S	M_L	$\bar{D}_{3A}$	$\bar{C}_{3V}$
$D_1 = (0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^+ - 1^+ - 1^-)$	1/2	0	A_2''	A_1
$D_2 = (0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^0 - 1^+ - 1^-)$		1	E'	E
$D_3 = (0^+ 0^- 1^+ 0^0 0^- - 1^+ - 1^-)$		-1		
$D_4 = (0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^- - 1^+ - 1^-)$	-1/2	0	A_2''	A_1
$D_5 = (0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^0 - 1^+ - 1^-)$		1	E'	E
$D_6 = (0^+ 0^- 1^+ 0^0 0^- - 1^+ - 1^-)$		-1		

b) Zur Konfiguration $2s 2p^6$ einen 2S -Term mit den Funktionen

	M_S	M_L	$\bar{D}_{3A}$	$\bar{C}_{3V}$
$D_7 = (0^+ 1^+ 1^- 0^+ 0^- - 1^+ - 1^-)$	1/2	0	A_1	A_1
$D_8 = (0^- 1^+ 1^- 0^+ 0^- - 1^+ - 1^-)$	-1/2	0	A_1	A_1

Die Heisenberg-Slater-Funktionen D_1 bis D_8 werden in abgekürzter Form wie bei Condon und Shortley (13, S.169) geschrieben. Da der 2S -Term zur Konfiguration $2s 2p^6$ bei Fluor weit über dem 2P -Grundterm liegt, werden die Funktionen D_7 und D_8 als nicht entartet mit den Funktionen D_1 bis D_6 betrachtet und erst in der zweiten Näherung berücksichtigt. Um das verbleibende Säkularproblem zu vereinfachen, macht man vom Nichtkombinationsatz und der Gruppentheorie Gebrauch:

a) Funktionen, die Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten eines mit H vertauschbaren Operators sind, kombinieren in bezug auf H nicht miteinander.

b) Da H invariant unter der Symmetriegruppe des Moleküls ist, kombinieren Funktionen, die zu verschiedenen irreduziblen Darstellungen oder zu verschiedenen Zeilen derselben unitären Darstellung dieser Gruppe gehören, bezüglich H nicht.

S_z ist mit H vertauschbar. Daher kombinieren die Funktionen $\bar{D}_1$, D_2 und D_3 mit $M_S = +1/2$ nicht mit den Funktionen zu $M_S = -1/2$. Die beiden Gruppen von Funktionen sind vollkommen äquivalent, da H spinfrei ist. In das Säkularproblem werden nur die Funktionen mit $M_S = +1/2$ aufgenommen, womit ausgedrückt wird, daß der Gesamtspin des Moleküls die z-Komponente $+1/2$ haben soll. Bei der ganzen Rechnung braucht man dann nur noch Funktionen zu $M_S = +1/2$ zu berücksichtigen.

Unabhängig davon, ob die Symmetriegruppe des CH_3 -Radikals D_{3h} oder C_{3v} ist, erhält man eine Säkulardeterminante der Form

$$(21) \quad \begin{vmatrix} H_{11}-E & 0 & 0 \\ 0 & H_{22}-E & 0 \\ 0 & 0 & H_{11}-E \end{vmatrix} = 0$$

D_1 transformiert sich nach der irreduziblen Darstellung A_2'' von D_{3h} und nach A_1 von C_{3v} . Diese Funktion kombiniert daher nicht mit D_3 und D_4 , die sich nach E bzw. E' transformieren, und zwar nach verschiedenen Zeilen dieser entarteten Darstellung. Die "richtigen" Funktionen nullter Näherung sind, da alle Nichtdiagonalelemente Null werden,

für den ${}^2A_2''$ -Zustand: $\psi_1^0 = D_1 = (0^+0^-1^+1^-0^+-1^+-1^-)$

für den ${}^2E'$ -Zustand: $\psi_2^0 = D_2 = (0^+0^-1^+1^-0^+0^-1^+)$ oder D_3 .

Man kann daher die Energie zweiter Näherung nach der Formel (14) für ein nicht entartetes Problem berechnen. Hätte man die erste Näherung mit der Basis D_1 bis D_8 berechnet, so hätte dies für die Symmetrie C_{3v} zu einem Säkularproblem

$$(22) \quad \begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{17} \\ H_{71} & H_{77}-E \end{vmatrix} = 0$$

zur Berechnung der Energie der A_1 -Zustände geführt.

Die Funktion $\Psi(A_1) = a \cdot D_1 + b \cdot D_7$

$$\text{mit } a = -\frac{H_{17}}{\sqrt{H_{17}^2 + (H_{11} - E)^2}}, \quad b = \frac{H_{11} - E}{\sqrt{H_{17}^2 + (H_{11} - E)^2}}$$

würde die umständliche Berechnung von E'' nach (18) erfordern.

Die Energie in erster Näherung ist nach Gl.(21) für den

$2A_2''$ -Zustand:

$$(23) \quad E_{2A_2''}^{(1)} = H_{11} = -\frac{7}{8}Z^2 - \frac{7}{4}(Z_0 - Z)Z + \frac{863}{256}Z + \frac{3}{R}\left(Z_0 + \frac{1}{\sqrt{3} \sin \vartheta_0}\right) - 3\left\{2R_0(20) + 5R_0(21) + \frac{2}{10}R_2(21) - \frac{6}{10}\cos^2\vartheta_0 R_2(21)\right\}$$

Die Energie des $2E'$ -Zustands ist:

$$(24) \quad E_{2E'}^{(1)} = H_{21} = H_{33} = -\frac{7}{8}Z^2 - \frac{7}{4}(Z_0 - Z)Z + \frac{863}{256}Z + \frac{3}{R}\left(Z_0 + \frac{1}{\sqrt{3} \sin \vartheta_0}\right) - 3\left\{2R_0(20) + 5R_0(21) - \frac{1}{10}R_2(21) + \frac{3}{10}\cos^2\vartheta_0 R_2(21)\right\}$$

Die Berechnung der Integrale wird im Anhang VI A erläutert.

Die Energiedifferenz $E_{2E'}^{(1)} - E_{2A_2''}^{(1)} = +\frac{9}{10}R_2(21)$ für das ebene Molekül ist positiv, da $R_2(21) = \int R_{21}^{(1)} \frac{4\pi}{R^2} r^2 dr$ stets positiv ist. Der Zustand $2E'$ liegt daher höher als $2A_2''$.

Die Energieausdrücke (23) und (24) wurden nach den Parametern Z und R minimisiert für $\vartheta_0 = 90^\circ$. Das Resultat gibt Tabelle 1.

Tab.1: Energie in erster Näherung für den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand von ebenem CH_3

Zustand	-E/at.E.	Z	R/Å	$R_{exp.}/\text{Å}$
$2A_2''$	6,156	2,6524	1,160	1,08
$2E'$	5,961	2,6089	1,216	---
$E_{2E'}^{(1)} - E_{2A_2''}^{(1)} = 0,195 \text{ at.E.} = 5,31 \text{ eV} = 42 \ 800 \text{ cm}^{-1}$				

Wenn man die Einelektronenfunktionen durch die irreduziblen Darstellungen der Gruppe D_{3h} charakterisiert, dann hat der Grundzustand von CH_3 die Konfiguration

$$(a_1')^2(e')^4 a_2''^2$$

in Übereinstimmung mit dem von Herzberg beobachteten Rydberg-spektrum. Der erste angeregte Zustand

$$(a_1')^2(e')^3(a_2'')^2 2E'$$

ist für die Bestimmung der geometrischen Parameter des CH_3 -Radikals von Interesse, da er im Gegensatz zu den beobachteten höheren Zuständen nicht prädissoziiert sein sollte und deutlichere Rotationsstruktur zeigen müßte (7). Er wurde im UV-Spektrum nicht beobachtet; ein $E' \leftarrow A_2''$ -Übergang wäre verboten. Wegen der beiden a_2'' -Elektronen dürfte CH_3 in diesem Zustand nicht eben sein. *) Zur Kennzeichnung wird hier und in ähnlichen Fällen die Symbolik der Gruppe D_{3h} beibehalten, auch wenn die Symmetriegruppe des Moleküls wahrscheinlich C_{3v} oder - wegen des Jahn-Teller-Effekts - C_s ist.

Der für das ebene Molekül berechnete Abstand des ${}^2E'$ -Zustands vom Grundzustand ist mit 5,31 eV nur wenig kleiner als die spektroskopisch gefundene Anregungsenergie von 5,73 eV für den Zustand $(a_1)^2(e')^4 3s {}^2A_1'$ (Tab.3, S.21). Da die in der Rechnung verwendeten bindenden e' -Funktionen schlechter sind als die nichtbindende a_2'' -Funktion, dürfte sich die Reihenfolge der Zustände ${}^2A_1'$ und ${}^2E'$ für $\vartheta = 90^\circ$ bei einer genaueren Rechnung umkehren. **) Andererseits scheinen die Werte Higuchis von 6,8 eV (14a) und 7,29 eV (14b) für den Übergang ${}^2E' \leftarrow {}^2A_2''$ zu groß zu sein. Die Überschneidung der Energiekurven der Zustände ${}^2E'$ und ${}^2A_1'$ bei einem Winkel $\vartheta < 90^\circ$ könnte zur Erklärung der Prädissoziation dienen, die im ${}^2A_1'$ -Zustand anscheinend von der Anregung der nichtebenen Deformationsschwingung abhängt (7).

Die für CH_3 berechneten Bindungslängen sind zu groß. Der C-H-Abstand ist im ${}^2E'$ -Zustand größer als im Grundzustand, da er ein Elektron mehr in einer nichtbindenden Bahn enthält. Die Zunahme der C-H-Bindungslänge um 0,06 Å ist vergleichbar mit der gemessenen Vergrößerung des Abstands um 0,04 Å bei der Anregung des a_2'' -Elektrons nach 3s.

*) Der ${}^2E'$ -Zustand des isoelektronischen NH_3^+ soll nach einer LCAO-MO-Rechnung von Higuchi (14) einen HNH-Winkel von 103° haben.

**) Die Energiedifferenz der Zustände $(a_1)^2(e')^3 a_2'' {}^3E''$ und $(a_1)^2(e')^4 {}^1A_1'$ von CH_3^+ wird um 1,2 eV größer, wenn man Funktionen mit verbessertem Radialanteil statt der einfachen wasserstoffähnlichen Funktionen verwendet (Abschn.IV B 2).

2. Grundzustand und erster angeregter Zustand von CH_3^+

Die von Herzberg beobachteten Banden des CH_3 -Radikals gehören zu einer Rydbergserie, bei der das nichtbindende a_2'' -Elektron angeregt wird. Photoionisation führt zu einem CH_3^+ -Ion der Konfiguration $(a_1)^2(e')^4$, die nur durch den Singulettzustand

$$(0^+0^-1^+1^-1^+1^-) \quad {}^1A_1$$

realisiert werden kann.

Bei Anregung eines e' -Elektrons entspricht der Seriengrenze ein CH_3^+ -Ion der Konfiguration $(a_1)^2(e')^3a_2''$. Es kann sich in einem Triplettzustand

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ (0^+0^-1^+1^-0^+1^-) + (0^+0^-1^+1^-0^-1^+) \} \quad {}^3E''$$

oder in einem Singulettzustand

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ (0^+0^-1^+1^-0^+1^-) - (0^+0^-1^+1^-0^-1^+) \} \quad {}^1E''$$

befinden. Für den Grundzustand des CH_3^+ -Ions kommt die 1A_1 -Funktion, da für sie die Wechselwirkung der Elektronen mit den Protonen maximal ist, oder die ${}^3E''$ -Funktion - wegen der geringen Elektronenwechselwirkung in einem Triplettzustand - in Frage.

Die Funktionen nullter Näherung des Grundzustands sind, wenn man von der Konfiguration $2s2p^5$ absieht, die wegen der hohen Elektronenwechselwirkung erst in der zweiten Näherung berücksichtigt werden soll, die $\left(\frac{5}{4}\right) = 15$ Heisenberg-Slater-Funktionen der Konfiguration $2s^22p^4$:

		M_L	M_S
(25)	$D_1 = (1^+1^-0^+0^-)$	2	0
	$D_2 = (1^+1^-0^+1^+)$	1	1
	$D_3 = (1^+1^-0^+1^-)$	1	0
	$D_4 = (1^+1^-0^-1^+)$	1	0
	$D_5 = (1^+1^-0^-1^-)$	1	-1
	$D_6 = (1^+0^+0^-1^+)$	0	1
	$D_7 = (1^+0^+0^-1^-)$	0	0
	$D_8 = (1^+1^-1^+1^-)$	0	0
	$D_9 = (1^-0^+0^-1^+)$	0	0
	$D_{10} = (1^-0^+0^-1^-)$	0	-1
	$D_{11} = (1^+0^+1^+1^-)$	-1	1
	$D_{12} = (1^+0^-1^+1^-)$	-1	0
	$D_{13} = (1^-0^+1^+1^-)$	-1	0
	$D_{14} = (1^-0^-1^+1^-)$	-1	-1
	$D_{15} = (0^+0^-1^+1^-)$	-2	0

Man erhält für die erste Näherung ein 15-dimensionales Säkularproblem, das dieselbe Form hat wie das bekannte atomare Problem p^2 (5,12), da durch den Störoperator (5b) keine neuen Nicht-diagonalglieder eingeführt werden. Die Funktion D_8 ist die oben erwähnte $1A_1'$ -Funktion. Sie kombiniert mit D_7 und D_9 , jedoch nur bezüglich des Operators für die Elektronenwechselwirkung. Da die Integrale $H_{87} = -H_{89} = 3/25 F_2(21,21)$ und $H_{79} = -6/25 F_2(21,21)$ klein sind und D_7 und D_9 zwei Elektronen in nicht bindenden Zuständen enthalten, werden diese Funktionen sowohl in erster als auch in zweiter Näherung vernachlässigt. D_8 ist damit die "richtige" Funktion nullter Näherung des Zustands $1A_1'$.

Die Energie der beiden tiefsten Zustände von CH_3^+ ist in erster Näherung:

$$(26) E_{1A_1'}^{(1)} = (D_8, H D_8) \\ = -\frac{3}{4}Z^2 - \frac{3}{2}(Z_0 - Z)Z + \frac{6141}{2560}Z + \frac{3}{R}\left(Z_0 + \frac{1}{\sqrt{3} \sin \varphi_0}\right) \\ - 3\left\{2R_0(20) + 4R_0(21) + \frac{4}{10}R_2(21) - \frac{12}{10}\cos^2 \varphi_0 R_2(21)\right\}$$

$$(27) E_{3E''}^{(1)} = (D_3 + D_4, H \{D_3 + D_4\}) \\ = -\frac{3}{4}Z^2 - \frac{3}{2}(Z_0 - Z)Z + \frac{303}{128}Z + \frac{3}{R}\left(Z_0 + \frac{1}{\sqrt{3} \sin \varphi_0}\right) \\ - 3\left\{2R_0(20) + 4R_0(21) + \frac{4}{10}R_2(21) - \frac{3}{10}\cos^2 \varphi_0 R_2(21)\right\}$$

Die Energiefunktionen (26) und (27) wurden nach den Parametern Z und R minimisiert für $\varphi_0 = 90^\circ$. Bei festem Z und R wurde die Energie außerdem für $\varphi_0 = 76^\circ$ berechnet.

Tab.2: Energie in erster Näherung für die beiden tiefsten Zustände von CH_3^+				
Zustand	Energie bei		Z	$R/\text{\AA}$
	$\varphi_0 = 90^\circ$	$\varphi_0 = 76^\circ$		
$1A_1'$	-5,869 at.E.	-5,803 at.E.	2,79737	1,2135
$3E''$	-5,780 at.E.	-5,748 at.E.	2,77609	1,2780
$E_{3E''}^{(1)} - E_{1A_1'}^{(1)}$	0,089 at.E. = 2,4 eV	0,055 at.E. = 1,5 eV		

Der 3E -Zustand liegt für ebenes CH_3^+ um 2,4 eV, für $\vartheta = 76^\circ$ um 1,5 eV über dem 1A_1 -Zustand.

In erster Näherung ist damit

$$(0^+0^-1^+1^-1^+1^-) {}^1A_1$$

die Funktion des Grundzustands.

Da jedoch die Wechselwirkung der Protonen mit dem p_z -Elektron in pyramidalem CH_3^+ stärker wird und die Bindungsenergie der p_x, p_y -Elektronen abnimmt, steigt die Energie des 3E -Zustands mit zunehmender Winklung langsamer an als die des Zustands 1A_1 . Es ist sogar in Betracht zu ziehen, daß bei Verwendung polarisierter Funktionen die Energie des Triplettzustands zunächst absinkt, wenn der Winkel ϑ kleiner als 90° wird. Die Energiekurven der beiden Zustände sollten sich jedoch auch dann erst ungefähr bei $\vartheta = 70^\circ$ schneiden, wie in Abschnitt IV B 2 abgeschätzt wird. Der Singulettzustand bleibt für das freie CH_3^+ der Grundzustand.

Die Symmetrie des 3E -Zustands wird durch den Jahn-Teller-Effekt erniedrigt.

C. Die zweite Näherung

1. Allgemeines zur Anwendung des störungstheoretischen Modells

Die Energie des Grundzustands in zweiter Näherung ist nach Gl.(14)

$$\begin{aligned} E_1^{(2)} &= E_1^0 + E_1^I + E_1^{II} \\ &= E_1^0 + H_{11}^I + \sum_m \frac{|H_{1m}^I|^2}{E_1^0 - E_m^0} \end{aligned}$$

Das Minimum dieser Energiefunktion soll in Abhängigkeit von den Parametern S , R und ϑ bestimmt werden. Dieses Verfahren ist nicht mit einer Variationsrechnung identisch - etwa mit der Funktion erster Näherung der Störungsrechnung als Variationsfunktion: $E_1^{(2)}$ muß keine obere Grenze der Energie sein.

Entwickelt man jedoch die Zustandsfunktion unseres Systems nach den Eigenfunktionen Ψ_m^0 zu H^0 , so erhält man zur Bestimmung der Koeffizienten c_m des linearen Variationsansatzes

$$(29) \quad \Phi = \sum_{m=1}^n c_m \Psi_m^0$$

das lineare Gleichungssystem

$$(30) \quad \sum_m (H_{lm} - E \delta_{lm}) c_m = 0 \quad l = 1, 2, \dots, n$$

Setzt man in der Koeffizientendeterminante

1. $E = H_{11}$, außer im ersten Diagonalglied,
2. die Nichtdiagonalglieder gleich Null bis auf die H_{1n} und H_{n1} ,
so findet man durch Auflösen der Säkulargleichung

$$(31) \quad \begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & H_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ H_{21} & H_{22}-H_{11} & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ H_{31} & 0 & H_{33}-H_{11} & & & \\ \vdots & \vdots & & \cdot & & \\ \vdots & \vdots & & & \cdot & \\ \vdots & \vdots & & & & \cdot \end{vmatrix} = 0$$

die Energie

$$(32) \quad E = H_{11} + \sum_m \frac{H_{1m} \cdot H_{m1}}{H_{11} - H_{mm}}; \quad \text{mit } \begin{aligned} H_{11} &= E_1^0 + H'_{11} \\ H_{mm} &= E_m^0 + H'_{mm} \\ H_{1m} &= H'_{1m} \end{aligned}$$

erhält man

$$(33) \quad E = E_1^0 + H'_{11} + \sum_m \frac{|H'_{1m}|^2}{(E_1^0 - E_m^0) + (H'_{11} - H'_{mm})}$$

Die so vereinfachte Variationsrechnung liefert dieselbe Energie wie das obige Verfahren, wenn man schließlich noch

$$(34) \quad H'_{11} - H'_{mm} = 0$$

setzt und Z , R und ϑ_0 variiert.

Es wird angenommen, daß die Gewichtungsfaktoren $\frac{1}{E_1^0 - E_m^0}$ in E'' von Gl.(28) durch den Zusatz $H'_{11} - H'_{mm}$ im Nenner verbessert werden, da die nullte Näherung der Störungsrechnung sehr grob ist. Schreibt man den Störoperator (5b)

$$(35) \quad H' = H'_1 + H'_2 + H'_3 + H'_4 \quad \text{mit } \begin{aligned} H'_1 &= -(Z_0 - Z) \sum_i \frac{1}{r_i} \\ H'_2 &= \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \\ H'_3 &= \sum_i \sum_k \frac{1}{r_{ik}} \\ H'_4 &= \frac{3}{R} (Z_0 + \frac{1}{13 \sin \vartheta_0}) \end{aligned}$$

so setzt sich die Differenz (34) aus

den Teildifferenzen $(\Psi_1^0, H'_i \Psi_1^0) - (\Psi_m^0, H'_i \Psi_m^0) \quad i = 1, 2, 3, 4$ zusammen.

Es ist $(\Psi_1^0, H_4 \Psi_1^0) - (\Psi_m^0, H_4 \Psi_m^0) = 0$.

Die Glieder $(\Psi_1^0, H_3 \Psi_1^0) - (\Psi_m^0, H_3 \Psi_m^0)$ bewirken nach Gl.(13b), daß eine Funktion Ψ_m^0 um so weniger am Grundzustand beteiligt ist, je geringer für sie die Wechselwirkung der Elektronen mit den Protonen ist. Da in einem angeregten Zustand die Wechselwirkung mit den Protonen im allgemeinen kleiner ist als im Grundzustand, sollen mehrfach angeregte Konfigurationen bei der Störungsrechnung nicht berücksichtigt werden.

Die Glieder $(\Psi_1^0, H_2 \Psi_1^0) - (\Psi_m^0, H_2 \Psi_m^0)$ vermindern den Beitrag von Zuständen mit hoher Elektronenwechselwirkung. Werden H_1 und H_2 in H^0 einbezogen, so sind die Eigenzustände dieses Hamiltonoperators

$$(36) \quad H_{v.A.}^0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Z_0}{r_i} + \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}}$$

für $Z_0 = N = 9$ die Russel-Saunders-Terme des Fluoratoms. Da der Hamiltonoperator des "vereinigten Atoms" als vernünftige nullte Näherung angesehen werden kann, werden in Fig.2a und 2b die in nullter Näherung berechneten einfach angeregten Zustände von CH_3 mit dem beobachteten Spektrum von Fluor verglichen. Man sieht, daß die Energiewerte E_m^0 von CH_3 in der Abschirmfeldnäherung mit den Termen von Fluor gut übereinstimmen und die Faktoren $\frac{1}{E_i^0 - E_m^0}$ insoweit von der richtigen Größenordnung sind.

Nimmt man aus dem Kern des "vereinigten Atoms" Fluor drei positive Ladungen heraus und bringt sie an den Ort der drei Wasserstoffkerne von CH_3 , so sinkt nach Fig.2c die Energie des tiefsten angeregten Zustands stark ab. Der Energiebereich der angeregten Zustände bis zur Ionisierungsgrenze ist dagegen etwa gleich groß bei Fluor (4,4 eV) und CH_3 (4,1 eV). Die Bindungsenergie für ein 3d-Elektron ist in CH_3 1,6 eV, im Wasserstoffatom 1,5 eV. Letzteres deutet darauf hin, daß auf ein angeregtes Elektron von CH_3 in größerer Entfernung vom Molekülrumpf nur noch das Feld einer einfach positiven Punktladung wirkt.

Die Energie der beobachteten Zustände

$$(a_i)^2 (e')^4 \begin{cases} ns & a_i & 2A_i & (\beta_i) \\ nd_{3/2} & e'' & 2E'' & (\gamma_i) \\ nd_0 & a_i & 2A_i & (\delta_i) \end{cases}$$

kann nach Herzberg (7) durch die Rydbergterme $-\frac{1}{2(n-\delta)^2}$ dargestellt werden.

Wenn die Schrödingergleichung des angeregten Elektrons

$$(37) \quad -\frac{1}{2} \Delta \psi + V \psi = E \psi$$

mit $V \equiv V(r, \vartheta, \varphi) \approx -\frac{1}{r} + O\left(\frac{1}{r^2}\right)$ und $E_n = -\frac{1}{2(n-\delta)^2}$

ist, dann wird der Quantendefekt δ in den Energietermen durch die Zusatzglieder $O\left(\frac{1}{r^2}\right)$ im Potential V bedingt (15).

Es ist

$$\begin{aligned} \delta &= 0,36 \quad \text{für die } \beta\text{-Serie} \\ &= 0,090 \quad " \quad " \quad \gamma - " \\ &= 0,083 \quad " \quad " \quad \delta - " \end{aligned}$$

Für die nd-Zustände ist der Quantendefekt sehr klein; ihre Aufspaltung in eine γ - und δ -Serie infolge der Symmetrierniedrigung durch die drei Protonen ist nur für $n = 3$ und 4 von merklicher Größe (Tab.3). Daraus folgt, daß sich ein solches Elektron in guter Näherung in einem Zentralpotential der Form $\frac{1}{r}$ bewegt. Dementsprechend haben Coulson und Stamper (17) die Zustände

$$(a_1)(e')^4 \begin{cases} 3d_0 & a_1 & {}^2A_1 & (\delta_1) \\ 3d_{\pm 1} & e'' & {}^2E'' & (\gamma_1) \\ 3d_{\pm 2} & e' & {}^2E' & \end{cases}$$

mit wasserstoffähnlichen d-Funktionen für das Rydbergelektron und einem Bahnexponenten von 0,34 mit gutem Ergebnis berechnet.

Aus Tab.3 ist ferner ersichtlich, daß der Zustand $(a_1)^2(e')^4 3s {}^2A_1$ aus der β -Serie herausfällt und wesentlich tiefer als die 3d-Zustände liegt.

Die grobe nullte Näherung mit

$$H^0 = -\frac{1}{2} \sum_i A_i - \sum_i \frac{Z}{r_i}$$

kann nun durch zwei Maßnahmen verbessert werden:

1. In den Funktionen nullter Näherung erhalten 3d- und höhere Einelektronenfunktionen die effektive Kernladungszahl $Z' = 1$. Für die 3s- und 3p-Funktionen wird dasselbe Z wie für die Elektronen der zweiten Schale verwendet, wodurch die Orthogonalität dieser Funktionen erhalten bleibt.

2. In die Energiedifferenzen $E_1^0 - E_m^0$ von E'' aus Gl.(14) wird im Falle der Konfigurationen $2s2p^6$ von CH_3 und $2s2p^5$ von CH_3^+ die Elektronenwechselwirkung einbezogen.

Tab.3: Rydbergserien von CH_3 und CD_3 (nach Herzberg)
(Energieterne in eV)

β -Serie			γ -Serie		δ -Serie von CH_3	
n	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
3	5,7284	7,8908	8,2489	8,2362	8,2830	8,2439
4	8,8076	8,8160	8,9467	8,9529	8,9668	8,9561
5	---	9,2109	9,2798	9,2784	9,2798	9,2801
6	---	---	9,4540	9,4532	9,4540	9,4542

β -Serie von CD_3		Ionisierungsenergie von CH_3 : 79 392 $\pm$ 5 cm^{-1} = 9,8429 eV = 0,36174 at.E.
n	beob. ber.	
3	5,7809	7,8812
4	8,7913	8,8065
5	9,2048	9,2013
6	9,4060	9,4055

		Ionisierungsenergie von CD_3 : 79 315 $\pm$ 5 cm^{-1} = 9,8332 eV = 0,36139 at.E.

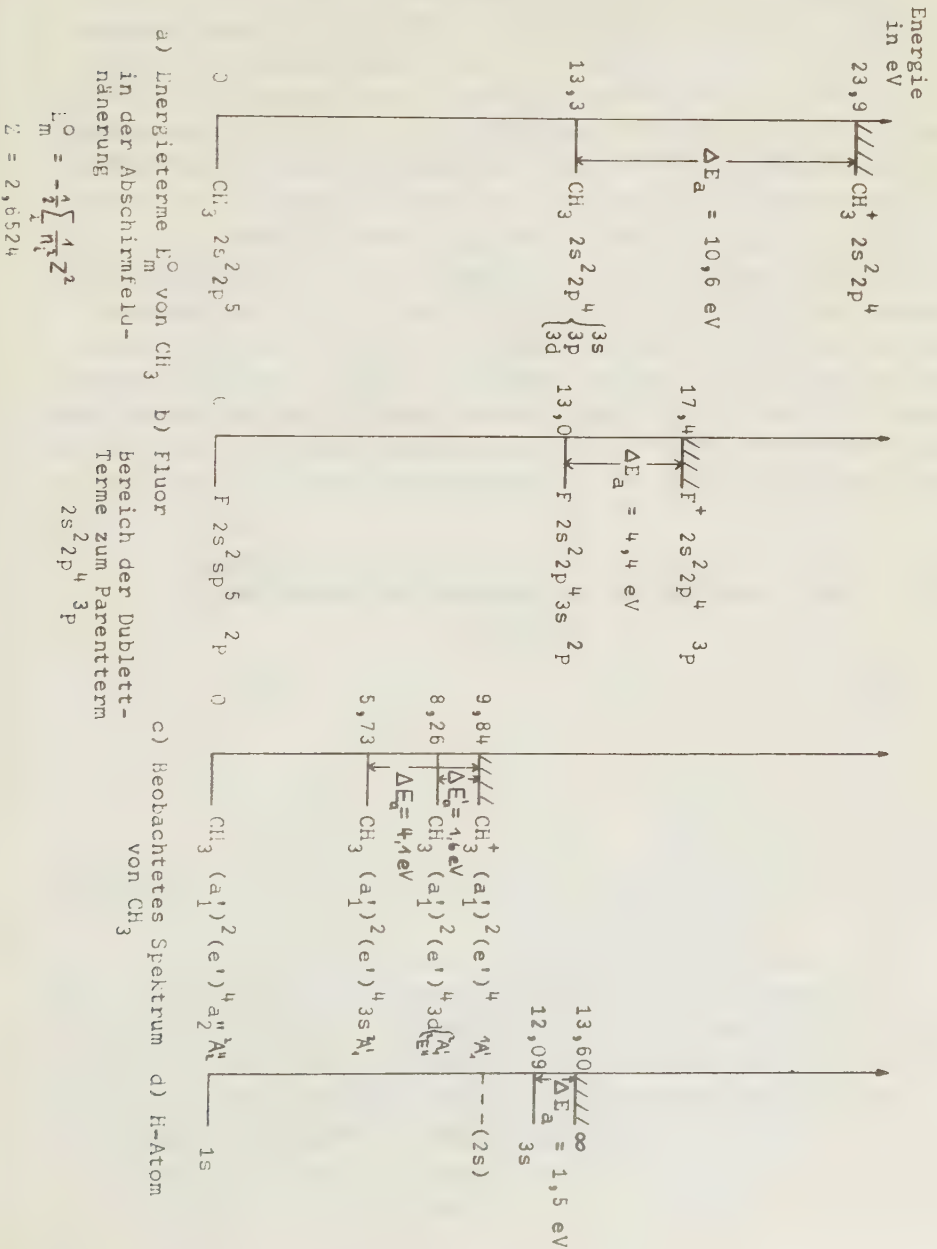
Für diese Konfigurationen ist $E_1^0 - E_m^0$ nach Gl(8) gleich Null. Dagegen liegt der ^2S -Term zur Konfiguration $2s2p^6$ des Fluoratoms 20,8 eV über dem Grundzustand und damit sogar über dem ionisierten Zustand $\text{F}^+(^3\text{P})$. Der betreffende Abstand des ^1P -Terms zur Konfiguration $2s2p^5$ des F^+ -Ions beträgt 29,7 eV. Bei der Berechnung der Energie zweiter Näherung wird daher im Nenner von E'' in Analogie zu der Formel (32) für den linearen Variationsansatz die Differenz der Elektronenwechselwirkung

$$(\Psi_1^0, H_3 \Psi_1^0) - (\Psi_m^0, H_3 \Psi_m^0)$$

eingesetzt. Die Werte sind -10,2 eV für $2s2p^6$ von CH_3 und -29,8 eV für $2s2p^5$ von CH_3^+ .

In unserem störungstheoretischen Modell hängt der Winkel ϑ direkt nur von den Integralen $(\Psi_1^0, \sum_k \sum_{k'} \frac{1}{r_{kk'}} \Psi_m^0)$ ab, die auf die Integrale $(\phi_{n,\ell,m}(r,\vartheta,\varphi|Z), \frac{1}{r_{kk'}} \phi_{n',\ell',m'}(r,\vartheta,\varphi|Z'))$ mit Einelektronenfunktionen zurückgeführt werden. Diese Integrale werden bei festem n und Z in $\phi_{n,\ell,m}$ mit wachsendem n' rasch kleiner (Anh.A3). Es werden daher in E'' nur Konfigurationen berücksichtigt, bei denen sich das angeregte Elektron in der zweiten oder dritten Schale befindet. Die Integrale nehmen außerdem mit Z' ab.

Figur 2: Bereich der einfach angeregten Zustände ΔE_a im Spektrum des CH_3 -Radikals, des Fluor- und des Wasserstoffatoms



2. CH₃ in zweiter Näherung

Die Funktion nullter Näherung des Grundzustands von CH₃ ist nach Abschn.III B 1 $\Psi_1^0 = (0^+0^-1^+1^-0^+1^+1^-)$. Sie ist Eigenfunktion zu $\underline{S}^2$ und $\underline{S}_z$ mit $S = \frac{1}{2}$ und $M_S = \frac{1}{2}$ und transformiert sich nach der irreduziblen Darstellung A_2'' der Symmetriegruppe D_{3h} sowie nach A_1 von C_{3v} . Die Matrixelemente H_{1m}^1 aus Gl.(28) können daher nur dann ungleich Null werden, wenn die Funktionen Ψ_m^0 Dublett-funktionen zu $M_S = \frac{1}{2}$ sind und sich nach der irreduziblen Darstellung A_2'' von D_{3h} oder nach A_1 von C_{3v} transformieren.

Aus der Mannigfaltigkeit der H-S-Funktionen, die aus den Konfigurationen $2s2p^6$, $2s^22p^43s$, $2s^22p^43p$ und $2s^22p^43d$ hervorgehen, werden Eigenfunktionen zu $\underline{L}^2$ und $\underline{S}^2$ gebildet. Dann gehören jeweils $(2S+1) \cdot (2L+1)$ solcher Funktionen $\Psi_m^0 (L, S, M_L, M_S)$ zu einem durch S, L und die Parität charakterisierten Term und bilden Basen zu irreduziblen Darstellungen der Drehsymmetriegruppe. Das Ergebnis der Ausreduktion nach den Untergruppen D_{3h} und C_{3v} enthält Tab.4.

Tab.4: Ausreduktion von Darstellungen der Drehsymmetriegruppe nach irreduziblen Darstellungen der Punktgruppen

D_{3h} und C_{3v}

Term	D_{3h}	C_{3v}
S^+	A_1'	A_1
S^-	A_1''	A_2
P^+	$A_2' + E''$	$A_2 + E$
P^-	$A_2'' + E'$	$A_1 + E$
D^+	$A_1' + E' + E''$	$A_1 + 2E$
D^-	$A_1'' + E' + E''$	$A_2 + 2E$
F^+	$A_2' + A_1'' + A_2'' + E' + E''$	$A_1 + 2A_2 + 2E$
F^-	$A_1' + A_2' + A_2'' + E' + E''$	$2A_1 + A_2 + 2E$
G^+	$A_1' + A_1'' + A_2'' + 2E' + E''$	$2A_1 + A_2 + 3E$
G^-	$A_1' + A_2' + A_1'' + E' + 2E''$	$A_1 + 2A_2 + 3E$
H^+	$A_2' + A_1'' + A_2'' + 2E' + 2E''$	$A_1 + 2A_2 + 4E$
H^-	$A_1' + A_2' + A_2'' + 2E' + 2E''$	$2A_1 + A_2 + 4E$

Tab.5a: Dubletterme von Fluor und isoelektronischen Systemen

Konfiguration	Parent-Term	Dublett-Term	Zahl der Funktionen zur irreduziblen Darstellung	
			A_2'' von D_{3h}	A_1 von C_{3v}
$2s2p^6$	—	S^+	0	1
$2s^22p^43s$	3P	P^+	0	0
	1D	D^+	0	1
	1S	S^+	0	1
$2s^22p^43p$	3P	S^-	0	0
		P^-	1	1
		D^-	0	0
	1D	P^-	1	1
		D^-	0	0
		F^-	1	2
	1S	P^-	1	1
$2s^22p^43d$	3P	P^+	0	0
		D^+	0	1
		F^+	1	1
	1D	S^+	0	1
		P^+	0	0
		D^+	0	1
	1S	F^+	1	1
		G^+	1	2
		D^+	0	1
Zahl der kombinierenden Funktionen:			7	15

In Tab.5a sind sämtliche Dubletterme der Konfigurationen $2s2p^6$, $2s^22p^43s$, $-3p$, und $-3d$ zusammengestellt. Unter Benutzung von Tab.4 wurde eingetragen, wieviele Funktionen eines Terms mit dem Grundzustand kombinieren können. Die Zahl der Beiträge zu E'' aus Gl.(23) ist für ein pyramidales Molekül (Symmetrie C_{3v}) größer als für ein ebenes (Symmetrie D_{3h}).

Tab.5b: Singuletterme von Sauerstoff und isoelektronischen Systemen

Konfigu- ration	Parent- Term	Singulett- Term	Zahl der Funktionen zur irreduziblen Darstellung	
			A_1' von D_{3h}	A_1 von C_{3v}
$2s2p^5$	-	P^-	0	1
$2s^2 2p^3 3s$	$2D^-$	D^-	0	0
	$2P^-$	P^-	0	1
$2s3p^3 3p$	$2D$	P^+	0	0
		D^+	1	1
		F^+	0	1
	$2P$	S^+	1	1
		P^+	0	0
		D^+	1	1
$2s3p^3 3d$	$2D$	S^-	0	0
		P^-	0	1
		D^-	0	0
		F^-	0	2
		G^-	1	1
	$2P$	P^-	0	1
		D^-	0	0
		F^-	0	2
Zahl der kombinierenden Funktionen:			4	13

In unserem Modell ist in erster Näherung ein XH_3 -Molekül wegen der Abstoßung der Protonen und - bei einem Pseudofluor und Pseudosauerstoff - wegen der Wechselwirkung der Protonen mit den Elektronen eben. Ob ein solches Molekül in der zweiten Näherung pyramidal wird oder nicht, hängt davon ab, wie groß der Energiegewinn durch die zusätzliche Beteiligung von Funktionen Ψ_m^o an der Funktion $\Psi_1^{(1)} = \Psi_1^o + \sum_m \frac{H'_{m1}}{E_1^o - E_m^o} \Psi_m^o$ beim Übergang von der Symmetrie D_{3h} zur Symmetrie C_{3v} ist.

Tab.6: Transformationsverhalten der Termfunktionen unter den Operationen der Punktgruppen D_{3h} und C_{3v}

S-Terme	gerade		ungerade	
Funktionen	irr.Darst.von D_{3h} C_{3v}		irr.Darst.von D_{3h} C_{3v}	
S	A_1'	A_1	A_1'	A_2

P-Terme	gerade		ungerade	
Funktionen	irr.Darst.von D_{3h} C_{3v}		irr.Darst.von D_{3h} C_{3v}	
P_0	A_2'	A_2	A_2''	A_1
P_{+1}, P_{-1}	E''	E	E'	E

D-Terme	gerade		ungerade	
Funktionen	irr.Darst.von D_{3h} C_{3v}		irr.Darst.von D_{3h} C_{3v}	
D_0	A_1'	A_1	A_1'	A_2
D_{+1}, D_{-1}	E''	E	E'	E
D_{+2}, D_{-2}	E'	E	E''	E

F-Terme	gerade		ungerade	
Funktionen	irr.Darst.von D_{3h} C_{3v}		irr.Darst.von D_{3h} C_{3v}	
F_0	A_2'	A_2	A_2''	A_1
F_{+1}, F_{-1}	E''	E	E'	E
F_{+2}, F_{-2}	E'	E	E''	E
$(F_{+3} + F_{-3})$	A_1''	A_2	A_1'	A_1
$(F_{+3} - F_{-3})$	A_2''	A_1	A_2'	A_2

Tab.6: Transformationsverhalten der Termfunktionen (Forts.)

G-Terme	gerade		ungerade	
Funktionen	irr.Darst.von D_{3h} C_{3v}		irr.Darst.von D_{3h} C_{3v}	
G_0	A_1'	A_1	A_1''	A_2
G_{+1} , G_{-1}	E''	E	E'	E
G_{+2} , G_{-2}	E'	E	E''	E
$(G_{+3} + G_{-3})$	A_2''	A_1	A_2'	A_2
$(G_{+3} - G_{-3})$	A_1''	A_2	A_1'	A_1
G_{+4} , G_{-4}	E'	E	E''	E

Tab.6 gibt an, nach welchen irreduziblen Darstellungen der Punktgruppen D_{3h} und C_{3v} sich die Funktionen eines Terms transformieren. Die durch L , M_L und die Parität gekennzeichneten Mehrelektronenfunktionen verhalten sich unter Drehungen wie die Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$. Da Spiegelungen gleich einer Drehung um den Winkel π um eine zur Spiegelebene senkrechte Achse mit folgender Inversion sind, ist ihre Darstellungsmatrix gleich der Matrix für die Drehung um π , multipliziert mit plus oder minus der Einheitsmatrix, je nachdem die transformierte Funktion gerade oder ungerade ist. Die danach aufgestellten Charakterentabellen der Gruppen D_{3h} und C_{3v} gibt Anhang B. Aus Termfunktionen, die sich nicht nach einer Darstellung in ausreduzierter Form transformieren, werden "richtige" Linearkombinationen gebildet, die in Tab.6 ohne Normierungsfaktor angegeben sind. Die Bezeichnung ist analog der von Einelektronenfunktionen: Die Buchstaben S, P, D,... stehen für $L = 0, 1, 2, \dots$, die Indizes für die M_L -Werte.

Die systematische Besetzung der Einelektronenfunktionen der niedrigsten angeregten Konfigurationen ergibt 272 Heisenberg-Slater-Funktionen: 2 Funktionen zur Konfiguration $2s2p^6$

$$\begin{array}{llll}
 \binom{4}{2} = 15 \cdot 2 = 30 & " & " & 2s^2 2p^4 3s \\
 \binom{4}{4} = 15 \cdot 6 = 90 & " & " & 2s^2 2p^4 3p \\
 \binom{4}{4} = 15 \cdot 10 = 150 & " & " & 2s^2 2p^4 3d
 \end{array}$$

Davon interessieren nur diejenigen mit $M_S = +\frac{1}{2}$ und, wie man Tab.6 entnehmen kann, mit $M_L = 0, \pm 3$.

Durch Anwendung der Projektionsoperatoren nach Löwdin (16) werden daraus die gesuchten Dublettermfunktionen gebildet. Man erhält:

1. Funktionen aus Konfiguration $2s2p^6$

Dubletterm Termfunktion zu A_1 von C_{3v} mit $M_S = 1/2$

$$S^+ \quad (0^+, 1^+1^-0^+0^-1^+1^-)$$

2. Funktionen aus Konfiguration $2s^22p^43s$

Dubletterm Termfunktion zu A_1 von C_{3v} mit $M_L = 0$ und $M_S = 1/2$

$$S^+ \quad \frac{1}{\sqrt{3}}(-D_{13} - D_{14} + D_{15})$$

$$D^+ \quad \frac{1}{\sqrt{6}}(-D_{13} + 2D_{14} + D_{15})$$

$$D_{13} = (0^+0^-1^+0^+0^-1^-, 0^+) \quad D_{14} = (0^+0^-1^+1^-1^+1^-, 0^+)$$

$$D_{15} = (0^+0^-1^-0^+0^-1^+, 0^+)$$

3. Funktionen aus Konfiguration $2s^22p^43p$

a) Funktionen zu $M_L = 0$ und $M_S = 1/2$

Dubletterm Termfunktion zur irr. Darstellung A_1 von C_{3v}

$$P_a^- \quad \frac{1}{\sqrt{42}}(2D_{36} - D_{37} - D_{38} - 2D_{43} + D_{44} + D_{45})$$

$$P_b^- \quad \frac{1}{\sqrt{40}}(D_{37} - D_{38} + 4D_{40} + 2D_{41} - 4D_{42} + D_{44} - D_{45})$$

$$P_c^- \quad \frac{1}{\sqrt{8}}(D_{37} - D_{38} - 2D_{41} + D_{44} - D_{45})$$

$$F^- \quad \frac{1}{\sqrt{10}}(D_{37} - D_{38} - D_{40} + 2D_{41} + D_{42} + D_{44} - D_{45})$$

$$D_{36} = (0^+0^-1^+1^-0^+1^+, -1^-) \quad D_{41} = (0^+0^-1^+1^-1^+1^-, 0^+)$$

$$D_{37} = (0^+0^-1^+1^-0^+1^-, -1^-) \quad D_{42} = (0^+0^-1^-0^+0^-1^+, 0^+)$$

$$D_{38} = (0^+0^-1^+1^-0^-1^+, -1^-) \quad D_{43} = (0^+0^-1^+0^+1^+1^-, 1^-)$$

$$D_{39} = (0^+0^-1^+0^+0^-1^+, 0^-) \quad D_{44} = (0^+0^-1^+0^-1^+1^-, 1^+)$$

$$D_{40} = (0^+0^-1^+0^+0^-1^-, 0^+) \quad D_{45} = (0^+0^-1^-0^+1^+1^-, 1^+)$$

b) Die Funktionen des ${}^2F^-$ -Terms zu $M_L = +3$ und $M_L = -3$ mit $M_S = 1/2$ sind

$$F_{+3} = D_1 = (0^+0^-1^+1^-0^+0^-, 1^+)$$

$$F_{-3} = -D_{89} = (0^+0^-, 0^+0^-1^+1^-, -1^+)$$

Nach der irreduziblen Darstellung A_1 von C_{3v} transformiert sich die Linearkombination

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(F_{+3} + F_{-3}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(D_1 - D_{89})$$

4. Funktionen aus Konfiguration $2s^2 2p^4 3d$

a) Funktionen zu $M_L = 0$ und $M_S = 1/2$

Dublett- Termfunktion zur irred. Darstellung A_1 von C_{3v}

$$\begin{aligned} S^+ & \frac{1}{\sqrt{30}}(\sqrt{6}D_{64} - \sqrt{3}D_{66} + \sqrt{3}D_{67} - D_{69} + 2D_{70} + D_{71} - \sqrt{3}D_{73} + \sqrt{3}D_{74} + \sqrt{6}D_{75}) \\ D_a^+ & \frac{1}{\sqrt{34}}(2\sqrt{6}D_{64} + \sqrt{3}D_{66} - \sqrt{3}D_{67} + 2D_{69} - 4D_{70} - 2D_{71} + \sqrt{3}D_{73} - \sqrt{3}D_{74} + 2\sqrt{6}D_{75}) \\ D_b^+ & \frac{1}{\sqrt{3}}(D_{69} + D_{70} - D_{71}) \\ D_c^+ & \frac{1}{\sqrt{12}}(2D_{65} - D_{66} - D_{67} - 2D_{72} + D_{73} + D_{74}) \\ G^+ & \frac{1}{\sqrt{40}}(D_{64} + 2\sqrt{2}D_{66} - 2\sqrt{2}D_{67} - \sqrt{6}D_{69} + 2\sqrt{6}D_{70} + \sqrt{6}D_{71} + 2\sqrt{2}D_{73} - 2\sqrt{2}D_{74} + D_{75}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_{64} &= (0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^+ 0^-, -2^+) & D_{70} &= (0^+ 0^- 1^+ 1^- -1^+ -1^-, 0^+) \\ D_{65} &= (0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^+ -1^+, -1^-) & D_{71} &= (0^+ 0^- 1^- 0^+ 0^- -1^+, 0^+) \\ D_{66} &= (0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^+ -1^+, -1^+) & D_{72} &= (0^+ 0^- 1^+ 0^+ -1^+ -1^-, 1^-) \\ D_{67} &= (0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^- -1^+, -1^+) & D_{73} &= (0^+ 0^- 1^+ 0^- -1^+ -1^-, 1^+) \\ D_{68} &= (0^+ 0^- 1^+ 0^+ 0^- -1^+, 0^-) & D_{74} &= (0^+ 0^- 1^- 0^+ -1^+ -1^-, 1^+) \\ D_{69} &= (0^+ 0^- 1^+ 0^+ 0^- -1^-, 0^+) & D_{75} &= (0^+ 0^-, 0^+ 0^- -1^+ -1^-, 2^+) \end{aligned}$$

b) Funktionen zu $M_L = \pm 3$ und $M_S = 1/2$

Dublett- Termfunktion

$$\begin{aligned} F_a^+ & \frac{1}{\sqrt{8}}(-2D_4 + \sqrt{2}D_6 - \sqrt{2}D_7) & M_L & +3 \\ F_b^+ & D_5 & & +3 \\ G^+ & \frac{1}{\sqrt{8}}(2D_4 + \sqrt{2}D_6 - \sqrt{2}D_7) & & +3 \\ F_a^+ & \frac{1}{\sqrt{8}}(-\sqrt{2}D_{141} + \sqrt{2}D_{142} + 2D_{143}) & & -3 \\ F_b^+ & D_{140} & & -3 \\ G^+ & \frac{1}{\sqrt{8}}(-\sqrt{2}D_{141} + \sqrt{2}D_{142} - 2D_{143}) & & -3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_4 &= (0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^+ 0^-, 1^+) & D_{140} &= (0^+ 0^- 1^+ 0^+ -1^+ -1^-, -2^-) \\ D_5 &= (0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^+ -1^+, 2^-) & D_{141} &= (0^+ 0^- 1^+ 0^- -1^+ -1^-, -2^+) \\ D_6 &= (0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^+ -1^-, 2^+) & D_{142} &= (0^+ 0^- 1^- 0^+ -1^+ -1^-, -2^+) \\ D_7 &= (0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^- -1^+, 2^+) & D_{143} &= (0^+ 0^-, 0^+ 0^- -1^+ -1^-, -1^+) \end{aligned}$$

Nach der irreduziblen Darstellung A_1 von C_{3v} transformieren sich

nach Tab.5 die Linearkombinationen

$$\frac{4}{\sqrt{12}} (F_{+3} - F_{-3}) \text{ und } \frac{4}{\sqrt{12}} (G_{+3} + G_{-3}),$$

da die Funktionen der Konfiguration $2s^2 2p^4 3d$ gerade Parität haben.

Bei der Konfiguration $2s^2 2p^4 3p$ treten drei 2P -Terme, bei der Konfiguration $2s^2 2p^4 3d$ drei 2D -Terme auf. Um die "richtigen" Termfunktionen zu erhalten, müßte man ein Säkularproblem lösen mit $\underline{H}' = \sum_{i,j} \frac{4}{r_{ij}} \frac{1}{r_j}$ als Störoperator. Da jedoch diejenigen Funktionen $\Psi_{\underline{r}}^0$, welche in der zweiten Näherung berücksichtigt werden sollen, aus der Menge der Eigenfunktionen zu $\underline{H}^0$ nach Konfigurationen und nicht nach der energetischen Lage von Termen ausgewählt wurden, würde dieses Verfahren die Genauigkeit der Rechnung kaum verbessern; dagegen würde der Rechenaufwand erheblich vergrößert.

Die Matrixelemente H'_{jm} der Gl.(28) für die Energie zweiter Näherung sind Linearkombinationen von Integralen

$$(38) \quad (D', \underline{H}' D'')$$

mit verschiedenen Heisenberg-Slater-Funktionen D' und D'' .

Die Teilintegrale $(D', \underline{H}' D'')$ führen zu Integralen der Form

$$(39) \quad \left(\phi(a_1 i) - \frac{Z_0 - Z}{r_i} \phi(a_1 i) \right) = - (Z_0 - Z) \int_0^\infty R_{n_1 \ell_1}(r_1) R_{n_2 \ell_2}(r_1) r_1 dr_1 \cdot \delta(\ell_1, \ell_2) \delta(m_1, m_2) \delta(s_1, s_2) \\ = - (\text{Zahlenfaktor}) (Z_0 - Z) Z,$$

wenn D' und D'' sich nur in einem der durch a_i bezeichneten Sätze von Quantenzahlen n, l, m, s unterscheiden und $l_1 = l_2$, $m_1 = m_2$, $s_1 = s_2$ ist.

Aus $(D', \underline{H}' D'')$ erhält man, wenn in D' und D'' höchstens $a'_k \neq a''_k$ und $a'_i \neq a''_i$ ist, Integrale des Typs

$$(40) \quad \left(\phi(a_1 i) \phi(a_2 j) - \frac{1}{r_{ij}} \phi(a_3 i) \phi(a_4 j) \right) \\ = \sum_{\kappa} c_{\kappa}(l_1 m_1; l_2 m_2) c_{\kappa}(l_3 m_3; l_4 m_4) R_{\kappa}(n_1 l_1, n_2 l_2; n_3 l_3, n_4 l_4) \cdot \\ \cdot \delta(m_1 + m_2, m_3 + m_4) \delta(s_1, s_3) \delta(s_2, s_4).$$

Die Zahlen $c_{\kappa}(l_1 m_1; l_2 m_2)$ gehen aus der Integration über die Koordinaten ϑ und φ des i -ten und j -ten Elektrons hervor und sind tabelliert (13).

Es ist

$$(41) \quad R_K(n_1 l_1, \dots, n_4 l_4) = \iint_0^\infty R_{n_1 l_1}(r_i) R_{n_2 l_2}(r_j) \frac{r_i^K}{r_j^{K+1}} R_{n_3 l_3}(r_i) R_{n_4 l_4}(r_j) r_i^2 r_j^2 dr_i dr_j \\ = (\text{Zahlenfaktor}) Z,$$

wenn die Funktionen $R_{nl}(r)$ von derselben effektiven Kernladungszahl Z abhängen.

Nur die Integrale (D' , $\underline{H}_3 D''$) hängen direkt von der Geometrie des Moleküls ab. Wenn D' und D'' sich nur in einem Satz von Quantenzahlen unterscheiden und dafür außer $s_1 = s_2$

$$(42) \quad |m_1 - m_2| = 0, 3, 6, \dots$$

gilt, so wird

$$(43) \quad (D', \underline{H}_3 D'') = \left(\phi(a_1 i), -\sum_{k=1}^3 \frac{1}{r_{1k}} \phi(a_k i) \right) \\ = -3 \sum_K c_K(l_1 m_1, l_2 m_2) \sqrt{\frac{2}{2K+1}} \Theta_K^{l_1 m_1, l_2 m_2}(\vartheta_0) R_K(n_1 l_1, n_2 l_2).$$

$$(44) \quad R_K(n_1 l_1, n_2 l_2) = \int_0^\infty R_{n_1 l_1}(r_i) \frac{r_i^K}{r_j^{K+1}} R_{n_2 l_2}(r_i) r_i^2 dr_i$$

ist eine Funktion des Abstands R der Protonen vom Zentralkern X und der effektiven Kernladungszahlen der Funktionen $R_{nl}(r)$.

Die Integrale zu $\underline{H}_4$ sind gleich Null, da die verwendeten Heisenberg-Slater-Funktionen orthogonal sind.

Die Berechnung der obigen Integrale wird im Anhang A 1 ausführlicher beschrieben; die Werte der in der Rechnung vorkommenden $R_K(n_1 l_1, n_2 l_2; n_3 l_3, n_4 l_4)$ und $R_K(n_1 l_1, n_2 l_2)$ sowie die funktionelle Form der letzteren gibt Anhang A 3.

Für die Energie zweiter Näherung von CH_3 liefern nur die folgenden Integrale einen Beitrag:

1. Integrale zur Konfiguration $2s2p^6$

$$(\Psi_1^0, \underline{H}' D_2) = \left((0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^+ -1^+ -1^-), \underline{H}_3 (0^+, 1^+ 1^- 0^+ 0^- -1^+ -1^-) \right) \\ = \sqrt{3} \cos \vartheta_0 R_1(20, 21)$$

2. Integrale zur Konfiguration $2s^2 2p^4 3s$

$$(\Psi_1^0, \underline{H}' D_{14}) = \left((0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^+ -1^+ -1^-), \underline{H}_3 (0^+ 0^- 1^+ 1^- -1^+ -1^-, 0^+) \right) \\ = -\sqrt{3} \cos \vartheta_0 R_1(21, 30)$$

3. Integrale zur Konfiguration $2s^2 2p^4 3p$

$$\begin{aligned}
 (\Psi_1^0, \underline{H}' D_{36}) &= -(\Psi_1^0, \underline{H}' D_{43}) = \\
 &= -\frac{192}{3125}(Z_0 - Z)Z \\
 &\quad + 2R_0(20, 21; 20, 31) - \frac{1}{3}R_1(20, 21; 31, 20) \\
 &\quad + 4R_0(21, 21; 21, 31) - \frac{1}{5}R_2(21, 21; 21, 31) \\
 &\quad - 3R_0(21, 31) + \frac{3}{10}(3\cos^2\vartheta_0 - 1)R_2(21, 31)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -(\Psi_1^0, \underline{H}' D_{37}) &= (\Psi_1^0, \underline{H}' D_{45}) = \\
 &= (\Psi_1^0, \underline{H}' D_{36}) - \frac{3}{25}R_2(21, 21; 21, 31)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\Psi_1^0, \underline{H}' D_{38}) &= (\Psi_1^0, \underline{H}' D_{40}) = -(\Psi_1^0, \underline{H}' D_{42}) = -(\Psi_1^0, \underline{H}' D_{44}) = \\
 &= -\frac{3}{25}R_2(21, 21; 21, 31)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\Psi_1^0, \underline{H}' D_{41}) &= (\Psi_1^0, \underline{H}' D_{36}) - \frac{9}{25}R_2(21, 21; 21, 31) - \\
 &\quad - \frac{9}{10}(3\cos^2\vartheta_0 - 1)R_2(21, 31)
 \end{aligned}$$

$$(\Psi_1^0, \underline{H}' D_{41}) = -(\Psi_1^0, \underline{H}' D_{89}) = \frac{3}{25}\sqrt{2} \cdot R_2(21, 21; 21, 31)$$

4. Integrale zur Konfiguration $2s^2 2p^4 3d$

a) Mit H-S-Funktionen zu $M_L = 0$

$$\begin{aligned}
 (\Psi_1^0, \underline{H}' D_{65}) &= -(\Psi_1^0, \underline{H}' D_{66}) = -(\Psi_1^0, \underline{H}' D_{72}) = (\Psi_1^0, \underline{H}' D_{74}) = \\
 &= -\frac{3}{\sqrt{5}}\left\{\cos\vartheta_0 R_1(21, 32) - \frac{9}{14}\left(\frac{5}{3}\cos^3\vartheta_0 - \cos\vartheta_0\right)R_3(21, 32)\right\}
 \end{aligned}$$

$$(\Psi_1^0, \underline{H}' D_{70}) = -\frac{3}{\sqrt{5}}\left\{\frac{2}{\sqrt{3}}\cos\vartheta_0 R_1(21, 32) + \frac{9\sqrt{3}}{14}\left(\frac{5}{3}\cos^3\vartheta_0 - \cos\vartheta_0\right)R_3(21, 32)\right\}$$

b) Mit H-S-Funktionen zu $M_L = \pm 3$

$$\begin{aligned}
 (\Psi_1^0, \underline{H}' D_5) &= -(\Psi_1^0, \underline{H}' D_6) = -(\Psi_1^0, \underline{H}' D_{140}) = (\Psi_1^0, \underline{H}' D_{142}) = \\
 &= -\frac{9}{28}\sqrt{5} \cdot \sin^3\vartheta_0 R_3(21, 32)
 \end{aligned}$$

Die Konfigurationen $2s2p^6$, $2s^2 2p^4 3s$ und $2s^2 2p^4 3d$ tragen zur Störenergie $\mathcal{W}$ nur durch die Integrale mit dem Operator für die

Wechselwirkung der Protonen mit den Elektronen bei, während die Konfiguration $2s^2 2p^4 3p$ auch direkt die potentielle Energie der Elektronen zum Kohlenstoffkern und die Elektronenwechselwirkung beeinflusst. Wenn man aus den obigen Integralen durch Addition die Integrale $(\Psi_1^0, H' \Psi_m^0)$, in denen Ψ_m^0 eine Termfunktion ist, bildet, wird die Energie des Grundzustands von CH_3 in zweiter Näherung:

$$\begin{aligned}
 E^{(2)} &= E^0 + E' + E'' \\
 &= H_{11} + \sum_m \frac{|\langle H' \rangle_m|^2}{E_1^0 - E_m^0} && \text{Anteil der} \\
 &= H_{11} && \text{1. Näherung} \\
 &\quad + \frac{3 \cos^2 \vartheta_0 R_1^2(20, 21)}{-\frac{17}{128} Z} && \text{Konf. } 2s^2 p^6 \\
 &\quad - 72/5 Z^2 \left\{ 3 \cos^2 \vartheta_0 R_1^2(21, 30) \right\} && \text{Konf. } 2s^2 2p^4 3s \\
 &\quad - 72/5 Z^2 \left\{ 3 \cos^2 \vartheta_0 \left[ER_2(21, 31) Z^2 \right. \right. \\
 &\quad \quad \quad \left. \left. + GR_2(21, 31) Z \right. \right. \\
 &\quad \quad \quad \left. \left. + (3 \cos^2 \vartheta_0 - 2) KR_2^2(21, 31) \right. \right. \\
 &\quad \quad \quad \left. \left. + IR_0(21, 31) R_2(21, 31) \right] \right\} && \text{Konf. } 2s^2 2p^4 3p \\
 &\quad + AZ^4 + BZ^3 \\
 &\quad + (C + DR_0(21, 31) - ER_2(21, 31)) Z^2 \\
 &\quad + (FR_0(21, 31) - GR_2(21, 31)) Z \\
 &\quad + H \cdot R_0^2(21, 31) - IR_0(21, 31) R_2(21, 31) \\
 &\quad + K \cdot R_2^2(21, 31) \left. \right\} \\
 &\quad + 1/\left(\frac{1}{18} - \frac{1}{8} Z^2\right) \cdot \left\{ \frac{48}{5} \cos^2 \vartheta_0 R_1^2(21, 32) \right. && \text{Konf. } 2s^2 2p^4 3d \\
 &\quad \quad + \frac{729}{140} \left(\frac{5}{3} \cos^3 \vartheta_0 - \cos^2 \vartheta_0 \right) R_3^2(21, 32) \\
 &\quad \quad - \frac{162}{35} \left(\frac{5}{3} \cos^4 \vartheta_0 - \cos^2 \vartheta_0 \right) R_1(21, 32) R_3(21, 32) \\
 &\quad \quad \left. + \frac{1215}{784} \sin^6 \vartheta_0 R_3^2(21, 32) \right\}
 \end{aligned}
 \tag{45}$$

Für die $R_k(n_1 l_1, n_2 l_2; n_3 l_3, n_4 l_4)$ wurden die im Anhang berechneten Werte eingesetzt. Es ist

A = $1,887 \cdot 10^{-2}$	E = $7,3728 \cdot 10^{-2}$
B = $-5,820 \cdot 10^{-2}$	F = 2,8420
C = $4,491 \cdot 10^{-2}$	G = -0,1097
D = -1,8432	H = 45
	I = -3,6
	K = 0,72

Die Werte der Parameter Z und R, für die die Energiefunktion (45) ein Minimum hat, sind aus dem Gleichungssystem mit 2 Unbekannten

$$(46) \quad \frac{\partial E}{\partial Z} = 0 = \frac{\partial E}{\partial R}$$

zu bestimmen. Für $\vartheta_0 = 90^\circ$ wurde nach dem Newtonschen Verfahren gefunden:

$$(47) \quad \begin{array}{l} Z = 2,8271 \quad R = 1,1725 \text{ A} \\ E^{(2)} = -6,19646 \text{ at.E.} \end{array}$$

Unter Konstanthaltung der so ermittelten Parameter Z und R wurde die Energie als Funktion des Winkels ϑ_0 berechnet. Das Ergebnis ist in Tab.7a und Fig.3a zusammengefaßt. Von den bezüglich des ebenen Moleküls spiegelsymmetrischen Energiekurven wurde nur der Ast für $\vartheta_0 \leq 90^\circ$ gezeichnet.

Die Potentialkurve $E^{(2)}(\vartheta_0)$ verläuft nach Fig.3a bis zu einer Abweichung von etwa 20° von der ebenen Konfiguration sehr flach, hat aber kein Doppelminimum.

In erster Näherung ist

$$(48) \quad \begin{aligned} E^{(1)}(\vartheta_0) &= C' + A' \cdot \cos^2 \vartheta_0 + \frac{\sqrt{3}}{R \cdot \sin \vartheta_0} \\ &= -6,88627 + 0,38589 \cos^2 \vartheta_0 + 0,78175/\sin \vartheta_0 \end{aligned}$$

mit den Werten von Gl.(47) für Z und R; CH_3 wäre nach Gl.(48) auch ohne die Abstoßung der Protonen eben.

Zu der Störenergie E'' liefert die Konfiguration $2s^2 2p^4 3d$ nur einen kleinen, die Konfiguration $2s^2 2p^4 3p$ einen fast winkelunabhängigen Energiebeitrag. E'' setzt sich im wesentlichen aus den Anteilen der Konfigurationen $2s 2p^6$ und $2s^2 2p^4 3s$ zusammen und kann daher gut durch die Formel

$$(49) \quad \begin{aligned} E''(\vartheta_0) &\approx C'' + A'' \cdot \cos^2 \vartheta_0 \\ &= -0,0920 - 0,7035 \cos^2 \vartheta_0 \end{aligned}$$

dargestellt werden.

*) Bei der Berechnung der optimalen Werte von Z und R wurde in den 3d-Funktionen $Z' = Z$ anstelle von $Z' = 1$ verwendet. Dies ist jedoch unwesentlich, da für $\vartheta_0 = 90^\circ$ nach Gl.(45) fast alle Integrale mit diesen Funktionen verschwinden und in unserer Modellrechnung in erster Linie die Abhängigkeit der Energie von ϑ_0 interessiert und nicht der Energiebetrag an sich.

Die Gesamtenergie hängt vom Winkel ϑ_0 nach der einfachen Formel

(50)

$$E^{(2)}(\vartheta_0) \approx C + A \cdot \cos^2 \vartheta_0 + \frac{\sqrt{3}}{R \cdot \sin \vartheta_0}$$

mit $C = -6,9783$ $A = -0,3176$

ab. Da der Koeffizient A negativ ist, wäre CH_3 in zweiter Näherung ohne die Abstoßung der Protonen pyramidal. Die Potentialfunktion (50) ermöglicht die Berechnung der Energieterme der nichtebenen Deformationsschwingung nach Gl.(3).

Zum Vergleich sei erwähnt, daß für XH_3 -Hydride mit Neonelektronenkonfiguration Moccia (2g) durch eine SCF-Rechnung mit Einzentrenfunktionen die Potentialfunktion

$$V(\vartheta) = C + A \cdot \sin \vartheta + \frac{\sqrt{3}}{R \cdot \sin \vartheta}$$

mit $A \approx +1$ für NH_3 , PH_3 , AsH_3

erhielt.

Die Polarisierung der Elektronendichteverteilung in pyramidalem CH_3 - etwa in einem "halbierten" Äthan - kommt in der Funktion erster Näherung

$$\psi_1^{(1)} = \psi_1^0 + \sum_m \frac{H'_{m1}}{E_1^0 - E_m^0} \psi_m^0$$

zum Ausdruck. Enthält sie außer ψ_1^0 nur die π -S-Funktion D_2 aus der totalsymmetrischen Konfiguration $2s2p^6$, so ist

$$\psi_1^{(1)} = \psi_1^0 + c \cdot D_2$$

mit $c = \sqrt{3} \cos \vartheta_0 R_1(20,21) / (-\frac{17}{128}Z)$

$$\begin{aligned} \psi_1^0 &= (0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^+ 1^+ 1^-) = \frac{1}{\sqrt{N!}} D\{(2s^+), (2s^-), (2p_1^+), \dots\} \\ c \cdot D_2 &= c(0^+, 1^+ 1^- 0^+ 0^- 1^+ 1^-) \\ &= -c(0^+, 0^- 1^+ 1^- 0^+ 1^+ 1^-) = \frac{1}{\sqrt{N!}} D\{(2s^+), (-c \cdot 2p_0^-), (2p_1^+), \dots\} \end{aligned}$$

In diesem Fall kann man nach dem Additionstheorem für Determinanten*)

$$\psi_1^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} D\{(2s^+), (2s^- - c \cdot 2p_0^-), (2p_1^+), \dots, (2p_{-1}^-)\}$$

mit einer polarisierten $2s$ -Funktion schreiben.

*) Es ist $D\left\{\sum_{k=1}^r b_k, u_1, u_2, \dots, u_n\right\} = \sum_{k=1}^r D\{b_k, u_1, u_2, \dots, u_n\}$; die u_i sind Zeilen- oder Spaltenvektoren der Determinanten D.

Würde sich die Summation über m nur auf die Funktionen der Konfiguration $2s^2 2p^4 3s$ erstrecken, so erhielte man als Funktion erster Näherung

$$\psi_1^{(1)} = \psi_1^0 + c \cdot D_{14}$$

mit einer polarisierten $2p_0$ -Funktion der Form $(2p_0 - c \cdot 3s)$.

Für die Beteiligung der Funktionen der Konfiguration $2s^2 2p^4 3d$ am Grundzustand gilt die folgende Zuordnung:

H-S-Funktion D_m	polarisierte Einelektronenfunktion in $\psi_1^0 + c \cdot D_m$
$D_{70} = (0^+ 0^- 1^+ 1^- 1^+ 1^-, 0^+)$	$2p_0 + c \cdot 3d_0$
$D_{65} = (0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^+ 1^+, -1^-)$	} $2p_{-1} + c \cdot 3d_{-1}$
$D_{66} = (0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^+ 1^-, -1^+)$	
$D_{72} = (0^+ 0^- 1^+ 0^+ 1^+ 1^-, 1^-)$	} $2p_{+1} + c \cdot 3d_{+1}$
$D_{74} = (0^+ 0^- 1^- 0^+ 1^+ 1^-, 1^+)$	
$D_5 = (0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^+ 1^+, 2^-)$	} $2p_{-1} + c \cdot 3d_{+2}$
$D_6 = (0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^+ 1^-, 2^+)$	
$D_{140} = (0^+ 0^- 1^+ 0^+ 1^+ 1^-, -2^-)$	} $2p_{+1} + c \cdot 3d_{-2}$
$D_{142} = (0^+ 0^- 1^- 0^+ 1^+ 1^-, -2^+)$	

Die gesamte Funktion erster Näherung unserer Rechnung ist natürlich nicht einer einzigen Determinante äquivalent. Die Darstellung an Hand der Einelektronenfunktionen soll nur verdeutlichen, warum und in welcher Richtung die ursprüngliche Zustandsfunktion durch die Beteiligung der Funktionen ψ_m^0 deformiert wird. Die Polarisation der Einelektronenfunktionen bewirkt eine Erhöhung der Elektronendichte in Richtung der Ebene der drei Protonen. Nur die Funktionen zu $M_L = \pm 1$ aus der Konfiguration $2s^2 2p^4 3d$ begünstigen die planare Anordnung der Kerne. Die Kombination von Funktionen der Konfiguration $2s^2 2p^4 3p$ mit ψ_1^0 führt im obigen Schema stets zur Überlagerung von zwei p -Funktionen, die den gleichen Winkelanteil $\Theta_{l,m}(\vartheta) \cdot \Phi_m(\varphi)$ haben und sich nur durch die Hauptquantenzahl n unterscheiden. Diese Konfiguration verbessert zwar die radiale Elektronendichteverteilung, hat aber keinen großen Einfluß auf die Winkelabhängigkeit der Zustandsfunktion.

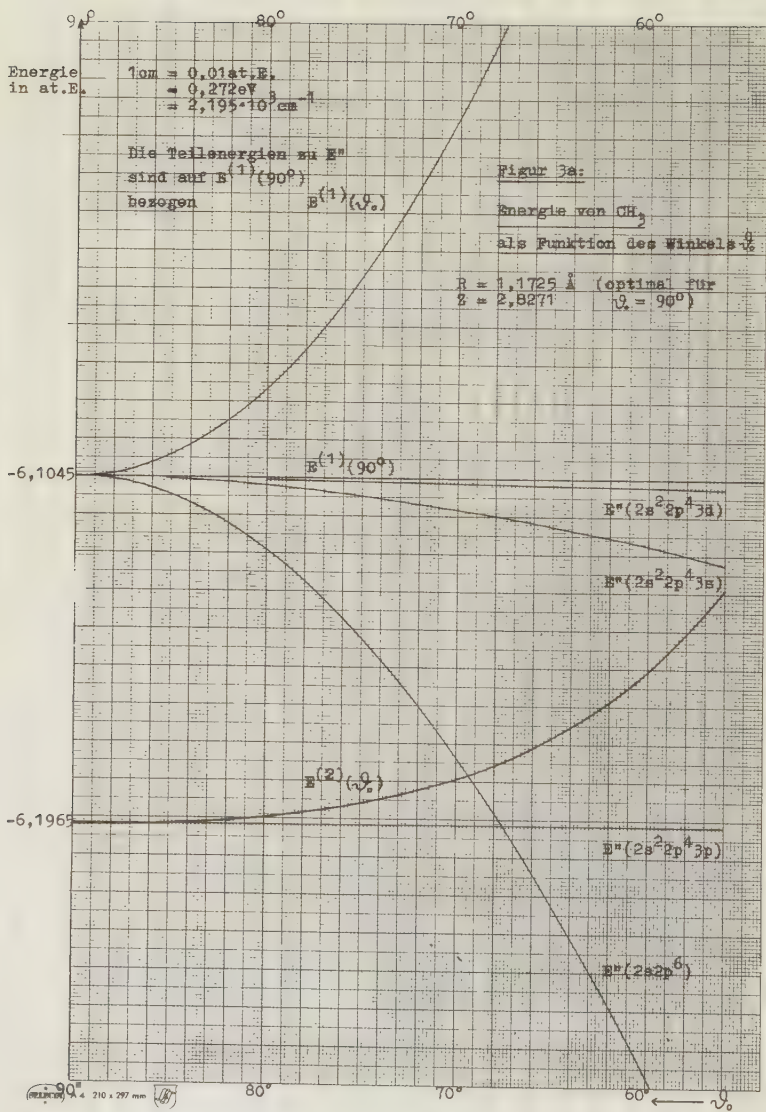
Tab. 7a: Energie von CH_3 in Abhängigkeit vom Winkel ϑ_0

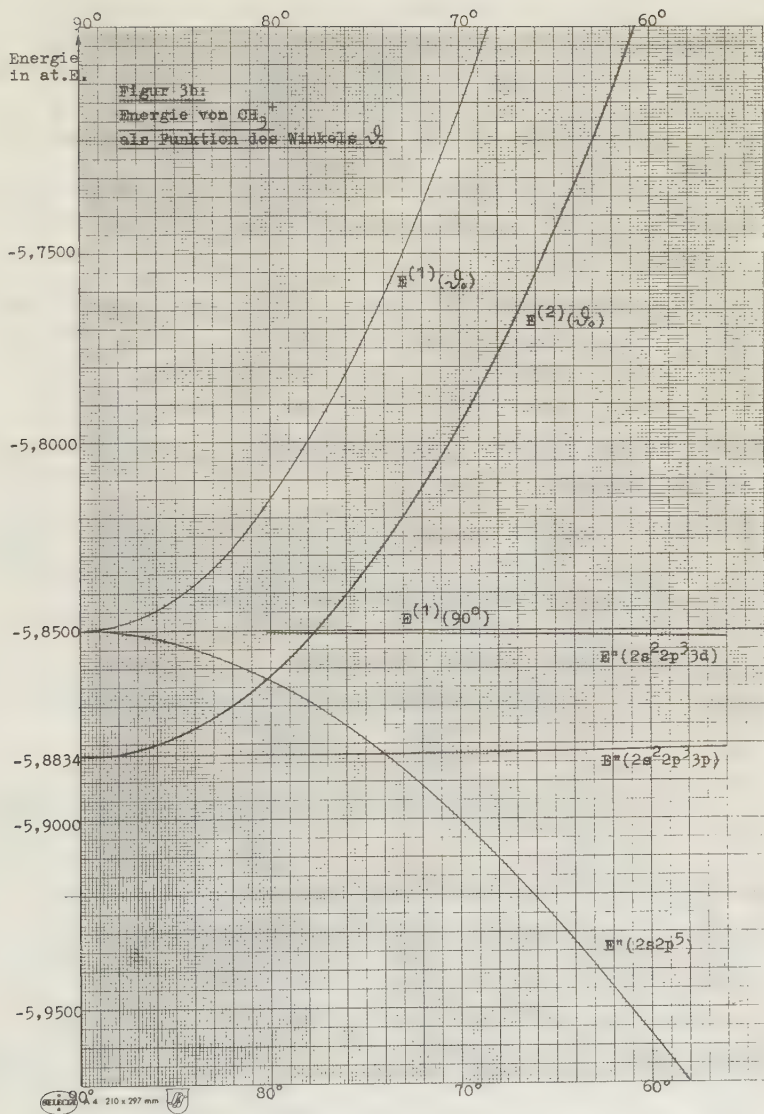
$Z = 2,8271$
 $R = 1,1725 \text{ \AA}$ (optimal für $\vartheta_0 = 90^\circ$)

Winkel ϑ_0	90°	85°	80°	75°	70°	65°	60°	50°
$E^{(1)} = \begin{pmatrix} C^1 \\ +A^1 \cdot \cos^2 \vartheta_0 \\ +W/(R \sin \vartheta_0) \end{pmatrix}$	-6,88627 0 0,78175	0,00293 0,78474	0,01164 0,79381	0,02932 0,80933	0,04514 0,83192	0,06892 0,86257	0,09647 0,90269	0,15944 1,02051
$E^{(1)} = H_{11}$	-6,10452	-6,09860	-6,08082	-6,05109	-6,00921	-5,95478	-5,88711	-5,70632
$E''(2s2p^6)$	0	-0,00477	-0,01893	-0,04206	-0,07345	-0,11214	-0,15697	-0,25942
$E''(2s^2 2p^4 3s)$	0	-0,00053	-0,00211	-0,00470	-0,00820	-0,01252	-0,01752	-0,02896
$E''(2s^2 2p^4 3p)$	-0,09163	-0,09163	-0,09164	-0,09164	-0,09165	-0,09167	-0,09168	-0,09171
$E''(2s^2 2p^4 3d)$	-0,00031	-0,00037	-0,00053	-0,00076	-0,00109	-0,00145	-0,00184	-0,00260
$E^{(2)}(\vartheta_0)$	-6,19646	-6,19590	-6,19403	-6,19025	-6,18360	-6,17256	-6,15512	-6,08901
$E^{(2)}(\vartheta_0) - E^{(2)}(90^\circ)$	0	0,00056	0,00243	0,00621	0,01286	0,02390	0,04134	0,10745

Tab.7b: Energie von CH_3^+ in Abhängigkeit vom Winkel ϑ_0 Z = 2,9505 (optimal für $\vartheta_0 = 90^\circ$)
R = 1,1725 Å

Winkel ϑ_0	90°	85°	80°	75°	70°	65°	60°	50°
$E^{(1)} = \begin{cases} C' \\ +A \cdot \cos^2 \vartheta_0 \\ +\sqrt{3}/(R \cdot \sin \vartheta_0) \end{cases}$	-6,63176 0 0,78175	0,00572 0,78474	0,02271 0,79381	0,05046 0,80933	0,08811 0,83192	0,13453 0,86257	0,18831 0,90269	0,31122 1,02051
$E^{(1)} = H_{11}$	-5,8500	-5,8413	-5,8152	-5,7720	-5,7117	-5,6347	-5,5408	-5,3000
$E''(2s2p^5)$	0	-0,0033	-0,0129	-0,0287	-0,0501	-0,0765	-0,1071	-0,1769
$E''(2s^2 2p^3 3s)$	0	0	0	0	0	0	0	0
$E''(2s^2 2p^3 3p)$	-0,0331	-0,0330	-0,0329	-0,0327	-0,0324	-0,0320	-0,0315	-0,0305
$E''(2s^2 2p^3 3d)$	-0,0003	-0,0004	-0,0005	-0,0007	-0,0009	-0,0012	-0,0014	-0,0019
$E^{(2)}(\vartheta_0)$	-5,8834	-5,8780	-5,8615	-5,8341	-5,7951	-5,7444	-5,6808	-5,5093
$E^{(2)}(\vartheta_0) - E^{(2)}(90^\circ)$	0	0,0054	0,0220	0,0493	0,0883	0,1390	0,2026	0,3741





3. CH_3^+ in zweiter Näherung

Die Funktion des Grundzustands von CH_3^+ ist nach Abschn. III B 2 in nullter Näherung $\Psi_1^0 = D_8 = (0^+ 0^- 1^+ 1^- 1^+ 1^-)$. Da Ψ_1^0 eine Singulettfunktion ist und sich nach der totalsymmetrischen Darstellung sowohl der Gruppe D_{3h} als auch der Gruppe C_{3v} transformiert, werden die Matrixelemente H_{1m}^0 von Gl. (28) nur dann ungleich Null, wenn auch Ψ_m^0 eine Singulettfunktion ist und zur irreduziblen Darstellung A_1 von D_{3h} bzw. A_1 von C_{3v} gehört.

Bei der Berechnung der Energie zweiter Näherung werden wie bei CH_3 wiederum nur die niedrigsten angeregten Konfigurationen berücksichtigt, nämlich

Konfiguration $2s2p^5$	mit	$2 \cdot 6 = 12$ Funktionen
$2s^2 2p^3 3s$	"	$20 \cdot 2 = 40$ "
$2s^2 2p^3 3p$	"	$20 \cdot 6 = 120$ "
$2s^2 2p^3 3d$	"	$20 \cdot 10 = 200$ "

In Tab. 5b (S. 25) sind die Singuletterme zu diesen Konfigurationen zusammengestellt.

Mit Hilfe von Projektionsoperatoren wurden aus den H-S-Funktionen zu $M_S = 0$ und $M_L = 0$, $\dagger 3$ die mit dem Grundzustand kombinierenden Singulett-Termfunktionen gebildet:

1. Funktionen aus Konfiguration $2s2p^5$

Term Termfunktion zu A_1 von C_{3v} mit $M_L = 0$

$$1P^- \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (D_6 - D_7)$$

$$D_6 = (0^-, 1^+ 1^- 0^+ - 1^+ - 1^-) \quad D_7 = (0^+, 1^+ 1^- 0^- - 1^+ - 1^-)$$

2. Funktionen aus Konfiguration $2s^2 2p^3 3s$

Term Termfunktion zu A_1 von C_{3v} mit $M_L = 0$

$$1P^- \quad \frac{1}{2} (-D_{18} + D_{20} + D_{21} - D_{23})$$

$$\begin{aligned} D_{18} &= (0^+ 0^- 1^+ 0^+ - 1^-, 0^-) & D_{21} &= (0^+ 0^- 1^+ 0^- - 1^-, 0^+) \\ D_{20} &= (0^+ 0^- 1^- 0^+ - 1^+, 0^-) & D_{23} &= (0^+ 0^- 1^- 0^- - 1^+, 0^+) \end{aligned}$$

3. Funktionen aus Konfiguration $2s^2 2p^3 p$

a) Funktionen zu $M_L = 0$

Term Termfunktionen zur irreduziblen Darstellung A_1 von C_{3v}

$$\begin{aligned} {}^1S^+ & \frac{1}{\sqrt{12}} (-D_{54} - D_{55} + D_{56} + D_{57} + D_{58} - D_{60} - D_{61} + D_{63} - D_{64} - D_{65} + D_{66} + D_{67}) \\ {}^1D_a^+ & \frac{1}{\sqrt{14}} (-2D_{54} + D_{55} + 2D_{56} - D_{57} - D_{58} + D_{60} + D_{61} - D_{63} - 2D_{64} + D_{65} + 2D_{66} - D_{67}) \\ {}^1D_b^+ & \frac{1}{\sqrt{8}} (-D_{55} + D_{57} - D_{58} + D_{60} + D_{61} - D_{63} - D_{65} + D_{67}) \\ {}^1F^+ & \frac{1}{\sqrt{20}} (D_{54} - D_{55} - D_{56} + D_{57} - D_{58} + 2D_{59} - D_{60} - D_{61} + 2D_{62} - D_{63} - D_{64} + D_{65} \\ & \quad + D_{66} - D_{67}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_{54} &= (0^+ 0^- 1^+ 1^- -1^+, -1^-) & D_{61} &= (0^+ 0^- 1^+ 0^- -1^-, 0^+) \\ D_{55} &= (0^+ 0^- 1^+ 0^+ 0^-, -1^-) & D_{62} &= (0^+ 0^- 1^- 0^+ -1^-, 0^+) \\ D_{56} &= (0^+ 0^- 1^+ 1^- -1^-, -1^+) & D_{63} &= (0^+ 0^- 1^- 0^- -1^+, 0^+) \\ D_{57} &= (0^+ 0^- 1^- 0^+ 0^-, -1^+) & D_{64} &= (0^+ 0^- 1^+ -1^+ -1^-, 1^-) \\ D_{58} &= (0^+ 0^- 1^+ 0^+ -1^-, 0^-) & D_{65} &= (0^+ 0^-, 0^+ 0^- -1^+, 1^-) \\ D_{59} &= (0^+ 0^- 1^+ 0^- -1^+, 0^-) & D_{66} &= (0^+ 0^- 1^- -1^+ -1^-, 1^+) \\ D_{60} &= (0^+ 0^- 1^- 0^+ -1^+, 0^-) & D_{67} &= (0^+ 0^-, 0^+ 0^- -1^-, 1^+) \end{aligned}$$

b) Die Funktionen des ${}^1F^+$ -Terms zu $M_L = +3$ und $M_L = -3$ sind:

$$\begin{aligned} F_{+3} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (D_2 - D_3) & F_{-3} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (D_{118} - D_{119}) \\ D_2 &= (0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^+, 1^-) & D_{118} &= (0^+ 0^-, 0^+ -1^+ -1^-, -1^-) \\ D_3 &= (0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^-, 1^+) & D_{119} &= (0^+ 0^-, 0^- -1^+ -1^-, -1^+) \end{aligned}$$

Nach der irreduziblen Darstellung A_1 von C_{3v} transformiert sich bei einem geraden F-Term die Linearkombination

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (F_{+3} - F_{-3})$$

4. Funktionen aus Konfiguration $2s^2 2p^3 d$

a) Funktionen zu $M_L = 0$

Term Termfunktionen zur irreduziblen Darstellung A_1 von C_{3v}

$$\begin{aligned} {}^1P_a^- & \frac{1}{\sqrt{40}} (-2\sqrt{2}D_{92} + 2\sqrt{2}D_{93} + D_{94} - D_{95} - D_{96} + D_{97} + D_{104} - D_{105} - D_{106} + D_{107} \\ & \quad - 2\sqrt{2}D_{108} + 2\sqrt{2}D_{109}) \\ {}^1P_b^- & \frac{1}{\sqrt{40}} (-\sqrt{3}D_{94} - \sqrt{3}D_{95} + \sqrt{3}D_{96} + \sqrt{3}D_{97} + 2D_{98} - 2D_{100} - 2D_{101} + 2D_{103} \\ & \quad - \sqrt{3}D_{104} - \sqrt{3}D_{105} + \sqrt{3}D_{106} + \sqrt{3}D_{107}) \\ {}^1F_a^- & \frac{1}{\sqrt{20}} (-D_{92} + D_{93} - \sqrt{2}D_{94} + \sqrt{2}D_{95} + \sqrt{2}D_{96} - \sqrt{2}D_{97} - \sqrt{2}D_{104} + \sqrt{2}D_{105} \\ & \quad + \sqrt{2}D_{106} - \sqrt{2}D_{107} - D_{108} + D_{109}) \end{aligned}$$

Term Termfunktion zur irreduziblen Darstellung A_1 von C_{3v}

$${}^1F_b^- \quad \frac{1}{\sqrt{20}} (-D_{94} - D_{95} + D_{96} + D_{97} - \sqrt{3}D_{98} + \sqrt{3}D_{100} + \sqrt{3}D_{101} - \sqrt{3}D_{103} - D_{104} - D_{105} + D_{106} + D_{107})$$

$$\begin{aligned} D_{92} &= (0^+0^-1^+1^-0^+, -2^-) & D_{101} &= (0^+0^-1^+0^-1^-, 0^+) \\ D_{93} &= (0^+0^-1^+1^-0^-, -2^+) & D_{102} &= (0^+0^-1^-0^+-1^-, 0^+) \\ D_{94} &= (0^+0^-1^+1^-1^+, -1^-) & D_{103} &= (0^+0^-1^-0^-1^+, 0^+) \\ D_{95} &= (0^+0^-1^+0^+0^-, -1^-) & D_{104} &= (0^+0^-1^+-1^+-1^-, 1^-) \\ D_{96} &= (0^+0^-1^+1^-1^-, -1^+) & D_{105} &= (0^+0^-, 0^+0^-1^+, 1^-) \\ D_{97} &= (0^+0^-1^-0^+0^-, -1^+) & D_{106} &= (0^+0^-1^-1^+-1^-, 1^+) \\ D_{98} &= (0^+0^-1^+0^+-1^-, 0^-) & D_{107} &= (0^+0^-, 0^+0^-1^-, 1^+) \\ D_{99} &= (0^+0^-1^+0^-1^+, 0^-) & D_{108} &= (0^+0^-, 0^+-1^+-1^-, 2^-) \\ D_{100} &= (0^+0^-1^-0^+-1^+, 0^-) & D_{109} &= (0^+0^-, 0^-1^+-1^-, 2^+) \end{aligned}$$

b) Die Funktionen der beiden ${}^1F^-$ -Terme und des ${}^1G^-$ -Terms zu $M_L = \pm 3$ sind:

Term	Termfunktion	M_L
${}^1F_a^-$	$\frac{1}{4} (-2D_8 + 2D_9 + \sqrt{2}D_{10} - \sqrt{2}D_{11} - \sqrt{2}D_{12} + \sqrt{2}D_{13})$	+3
${}^1F_b^-$	$\frac{1}{2} (-D_{10} - D_{11} + D_{12} + D_{13})$	+3
${}^1G^-$	$\frac{1}{4} (2D_8 - 2D_9 + \sqrt{2}D_{10} - \sqrt{2}D_{11} - \sqrt{2}D_{12} + \sqrt{2}D_{13})$	+3
${}^1F_a^-$	$\frac{1}{4} (\sqrt{2}D_{188} - \sqrt{2}D_{189} - \sqrt{2}D_{190} + \sqrt{2}D_{191} - 2D_{192} + 2D_{193})$	-3
${}^1F_b^-$	$\frac{1}{2} (-D_{188} - D_{189} + D_{190} + D_{191})$	-3
${}^1G^-$	$\frac{1}{4} (\sqrt{2}D_{188} - \sqrt{2}D_{189} - \sqrt{2}D_{190} + \sqrt{2}D_{191} + 2D_{192} - 2D_{193})$	-3

$$\begin{aligned} D_8 &= (0^+0^-1^+1^-0^+, 1^-) & D_{188} &= (0^+0^-1^+-1^+-1^-, -2^-) \\ D_9 &= (0^+0^-1^+1^-0^-, 1^+) & D_{189} &= (0^+0^-, 0^+0^-1^+, -2^-) \\ D_{10} &= (0^+0^-1^+1^-1^+, 2^-) & D_{190} &= (0^+0^-1^-1^+-1^-, -2^+) \\ D_{11} &= (0^+0^-1^+0^+0^-, 2^-) & D_{191} &= (0^+0^-, 0^+0^-1^-, -2^+) \\ D_{12} &= (0^+0^-1^+1^-1^-, 2^+) & D_{192} &= (0^+0^-, 0^+-1^+-1^-, -1^-) \\ D_{13} &= (0^+0^-1^-0^+0^-, 2^+) & D_{193} &= (0^+0^-, 0^-1^+-1^-, -1^+) \end{aligned}$$

Nach der irreduziblen Darstellung A_1 von C_{3v} transformieren sich die Linearkombinationen

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (F_{+3} + F_{-3}) \text{ und } \frac{1}{\sqrt{2}} (G_{+3} - G_{-3}),$$

da die Funktionen der Konfiguration $2s^22p^33d$ ungerade Parität haben.

Aus demselben Grunde wie bei CH_3 wurde beim Auftreten mehrerer

gleicher Terme zur selben Konfiguration darauf verzichtet, die "richtigen" Linearkombinationen mit Hilfe eines Säkularproblems zu bestimmen.

Statt der Integrale $(\Psi_1^0, \underline{H}'\Psi_m^0)$ werden wiederum die Integrale mit den einzelnen Heisenberg-Slater-Funktionen angegeben. Nur die folgenden sind von Null verschieden:

1. Integrale zur Konfiguration $2s2p^5$

$$\begin{aligned}(\Psi_1^0, \underline{H}'D_6) &= -(\Psi_1^0, \underline{H}'D_7) = \\ &= (\Psi_1^0, \underline{H}_3' D_6) = -\sqrt{3}\cos\vartheta_0 R_1(20,21)\end{aligned}$$

2. Integrale zur Konfiguration $2s^22p^33s$

Die Funktionen D_{18} , D_{20} , D_{21} und D_{23} können mit Ψ_1^0 bezüglich $\underline{H}_1'$ und $\underline{H}_2'$ aus Symmetriegründen nicht kombinieren; die Integrale $(\Psi_1^0, \underline{H}_3'D_i)$ werden Null, da die Funktionen D_{18} , D_{20} , D_{21} und D_{23} sich in zwei Sätzen von Quantenzahlen von Ψ_1^0 unterscheiden.

3. Integrale zur Konfiguration $2s^22p^33p$

a) Mit H-S-Funktionen zu $M_L = 0$

$$\begin{aligned}(\Psi_1^0, \underline{H}'D_{54}) &= -(\Psi_1^0, \underline{H}'D_{56}) = (\Psi_1^0, \underline{H}'D_{64}) = -(\Psi_1^0, \underline{H}'D_{66}) = \\ &= -\frac{432}{3425}(Z_0 - Z)Z \\ &\quad + 2R_0(20,21;20,31) - \frac{4}{3}R_1(20,21;31,20) \\ &\quad + 3R_0(21,21;21,31) - \frac{3}{25}R_2(21,21;21,31) \\ &\quad - 3R_0(21,31) + \frac{3}{10}(3\cos^2\vartheta_0 - 1)R_2(21,31)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\Psi_1^0, \underline{H}'D_{58}) &= -(\Psi_1^0, \underline{H}'D_{60}) = -(\Psi_1^0, \underline{H}'D_{61}) = (\Psi_1^0, \underline{H}'D_{63}) = \\ &= -\frac{3}{25}R_2(21,21;21,31)\end{aligned}$$

Die Integrale mit den Funktionen D_{55} , D_{57} , D_{65} , D_{67} , D_{59} und D_{62} sind gleich Null.

b) Die Integrale mit den H-S-Funktionen zu $M_L = \pm 3$ werden Null.

4. Integrale zur Konfiguration $2s^2 2p^3 3d$

a) Mit H-S-Funktionen zu $M_L = 0$

$$(\Psi_1^0, \underline{H}'D_{94}) = -(\Psi_1^0, \underline{H}'D_{96}) = (\Psi_1^0, \underline{H}'D_{104}) = -(\Psi_1^0, \underline{H}'D_{106}) = \\ = -\frac{3}{\sqrt{5}} \left\{ \cos \vartheta_0 R_1(21, 32) - \frac{9}{14} \left(\frac{5}{3} \cos^3 \vartheta_0 - \cos \vartheta_0 \right) R_3(21, 32) \right\}$$

b) Mit H-S-Funktionen zu $M_L = \pm 3$

$$(\Psi_1^0, \underline{H}'D_{10}) = -(\Psi_1^0, \underline{H}'D_{12}) = (\Psi_1^0, \underline{H}'D_{188}) = -(\Psi_1^0, \underline{H}'D_{190}) = \\ = -\frac{9}{28} \sqrt{5} \sin^3 \vartheta_0 R_3(21, 32)$$

Bei den Konfigurationen $2s2p^5$ und $2s^2 2p^3 3d$, die entscheidend für die Winkelabhängigkeit der Störenergie E'' sind, werden wie bei den analogen Konfigurationen $2s2p^6$ und $2s^2 2p^4 3d$ von CH_3 nur die Integrale mit dem Operator für die Wechselwirkung der Protonen mit den Elektronen ungleich Null. Die betreffenden H-S-Funktionen unterscheiden sich von Ψ_1^0 nur durch eine Ein-elektronenfunktion. Ihr Beitrag zur Polarisation der Elektronendichteverteilung soll wiederum dadurch veranschaulicht werden, daß die Funktion erster Näherung als eine Linearkombination aus Ψ_1^0 und jeweils e i n e r H-S-Funktion einer angeregten Konfiguration geschrieben wird:

$$(51a) \quad \Psi_1^{(1)} = \Psi_1^0 + \frac{H'_{m1}}{E_1^0 - E_m^0} \Psi_m^0.$$

$$\text{Mit} \quad \begin{array}{ll} \Psi_1^0 = D' & H'_{m1} = (D'', \underline{H}'_3 D') \\ \Psi_m^0 = D'' & E_m^0 \text{ nach Gl. (8)} \end{array} \quad \frac{H'_{m1}}{E_1^0 - E_m^0} = c$$

wird daraus

$$(51b) \quad \Psi_1^{(1)} = D' + c \cdot D'' = \frac{1}{\sqrt{N!}} D \{ \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k' + c \cdot \alpha_k'', \dots, \alpha_n \},$$

da D' und D'' sich nur durch den k -ten Zeilenvektor unterscheiden. In der resultierenden Determinante $D \{ \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n \}$ ist $\alpha_k' + c \cdot \alpha_k''$ eine Einelektronenfunktion, die aus einer Linearkombination zweier wasserstoffähnlicher Funktionen besteht. Der Koeffizient c ist eine Funktion von R und ϑ_0 .

Durch die Beteiligung der H-S-Funktionen D_6 und D_7 der Konfiguration $2s2p^5$ an der Funktion des Grundzustands erhält nach

Gl.(51) die

2s-Funktion einen $2p_0$ -Anteil.

Aus der Konfiguration $2s^2 2p^3 3d$ geben die H-S-Funktionen D_{94} , D_{96} , D_{104} und D_{106} den

$2p_{+1}$ -Funktionen einen $3d_{+1}$ -Anteil;

die H-S-Funktionen D_{10} , D_{12} , D_{188} und D_{190} dieser Konfiguration geben den

$2p_{+1}$ -Funktionen einen $3d_{+2}$ -Anteil.

Diejenigen H-S-Funktionen der Konfiguration $2s^2 2p^3 3d$, welche eine $3d_0$ -Funktion enthalten, kombinieren nicht bezüglich $\underline{H}'$. Man kann daher bei CH_3^+ im Gegensatz zu CH_3 keine Linearkombination nach Gl.(51) bilden, durch die zu einer der Einelektronenfunktionen von Ψ_1^0 eine $3d_0$ -Funktion addiert würde.

Die Energie des Grundzustands von CH_3^+ wird in zweiter Näherung, wenn in den Integralen $H_{1m}^i \Psi_m^0$ eine Termfunktion ist,

$$\begin{aligned}
 E^{(2)} &= E^0 + E' + E'' \\
 &= H_{11} + \sum_m \frac{|H_{1m}^i|^2}{E_1^0 - E_m^0} && \text{Anteil der} \\
 &= H_{11} && \text{1. Näherung} \\
 &\quad + 6 \cos^2 \vartheta_0 R_1^2(20,21) / (-\frac{953}{2560} Z) && \text{Konf. } 2s2p^5 \\
 &\quad + 0 && \text{Konf. } 2s^2 2p^3 3s \\
 &\quad - 72/(5Z^2) \left\{ 3 \cos^2 \vartheta_0 \left[(EZ^2 + GZ) R_2(21,31) \right. \right. && \text{Konf. } 2s^2 2p^3 3p^{*} \\
 &\quad \quad + IR_0(21,31) R_2(21,31) \\
 &\quad \quad \quad + K(3 \cos^2 \vartheta_0 - 2) R_2^2(21,31) \left. \right] \\
 &\quad \quad + AZ^4 + BZ^3 \\
 &\quad \quad + (C + DR_0(21,31) - ER_2(21,31)) \cdot Z^2 \\
 &\quad \quad + (FR_0(21,31) - GR_2(21,31)) \cdot Z \\
 &\quad \quad + HR_0^2(21,31) \\
 &\quad \quad - IR_0(21,31) R_2(21,31) \\
 &\quad \quad \left. + KR_2^2(21,31) \right\} \\
 &\quad + (\text{Forts. nächste Seite}) && \text{Konf. } 2s^2 2p^3 3d
 \end{aligned}$$

$$\begin{array}{llll}
 *) A = 1,5099 \cdot 10^{-2} & D = -1,4746 & F = 2,8750 & H = 36 \\
 B = -5,8883 \cdot 10^{-2} & E = -1/10 \cdot D & G = -1/10 \cdot F & I = -7,2 \\
 C = 5,7412 \cdot 10^{-2} & & & K = 0,36
 \end{array}$$

$$(52) \quad + 1/\left(\frac{1}{18} - \frac{1}{8}Z^2\right) \cdot \left\{ \frac{36}{5} \left[\cos^2 \vartheta_0 \cdot R_1^2(21,32) + \frac{81}{196} \left(\frac{5}{3} \cos^3 \vartheta_0 - \cos \vartheta_0 \right)^2 R_3^2(21,32) - \frac{9}{7} \cos \vartheta_0 \left(\frac{5}{3} \cos^3 \vartheta_0 - \cos \vartheta_0 \right) R_1(21,32) R_3(21,32) \right] + \frac{405}{196} \sin^6 \vartheta_0 \cdot R_3^2(21,32) \right\}$$

Anteil der
Konf. $2s^2 2p^3 3d$

Der Wert der effektiven Kernladungszahl Z , für den die Energie des ebenen CH_3^+ bei dem durch CH_3 vorgegebenen CH-Abstand minimal wird, wurde aus der Bestimmungsgleichung $\frac{\partial E}{\partial Z} = 0$ nach dem Newtonschen Verfahren ermittelt. (Wie bei CH_3 mit $Z' = Z$ statt $Z' = 1$ in den $3d$ -Funktionen.) Man erhält:

(53)

$$Z = 2,9505 \quad (R = 1,1725)$$

$$E_1^{(2)} = -5,8834$$

Die Abhängigkeit der Energie vom Winkel ϑ_0 ist in Tab.7b und Fig.3b dargestellt. Im Vergleich zu CH_3 verläuft $E(\vartheta_0)$ bei CH_3^+ sehr steil. Es ist:

(54)

$$E^{(1)}(\vartheta_0) = C' + A' \cdot \cos^2 \vartheta_0 + \frac{\sqrt{3}}{R \cdot \sin \vartheta_0}$$

$$= -6,63176 + 0,75324 \cdot \cos^2 \vartheta_0 + 0,78175/\sin \vartheta_0$$

(55)

$$E''(\vartheta_0) \approx C'' + A'' \cdot \cos^2 \vartheta_0$$

$$= -0,0333 - 0,4282 \cdot \cos^2 \vartheta_0$$

(56)

$$E^{(2)}(\vartheta_0) \approx C + A \cdot \cos^2 \vartheta_0 + \frac{\sqrt{3}}{R \cdot \sin \vartheta_0}$$

mit $C = -6,6651$ $A = +0,3250$

Die einfache Form dieses Näherungsausdrucks für $E^{(2)}$ kommt dadurch zustande, daß zu E'' im wesentlichen nur die Konfiguration $2s2p^5$ einen winkelabhängigen Beitrag liefert.

Die Energiekurven $E^{(1)}(\vartheta_0)$ und $E^{(2)}(\vartheta_0)$ sind nach Fig.3 für CH_3^+ steiler als für CH_3 . Die Ursache ist nicht nur das Fehlen des $2p_0$ -Elektrons, sondern auch die geringere Polarisierung der $2s$ -Elektronen in CH_3^+ .

D. Diskussion

1. Valenzwinkel

Nach Herzberg (7) ist CH_3 eben oder fast eben mit maximal 10° Abweichung von der Planarität; ein eventueller Potentialhügel kann höchstens 200 cm^{-1} hoch sein, da der tiefste Schwingungsterm darüber liegen muß. Für das Termsystem der symmetrischen Deformationsschwingung ν_2 macht er zwei Vorschläge, von denen er den zweiten bevorzugt:

a)			b)		
ν_2	cm^{-1}		ν_2		cm^{-1}
2	780	angeregter Zustand $(a_1')^2(e')^4 \begin{cases} n_s \\ n_d \end{cases}$	2		2740
1	390		1		1360
0	0		0		0
2	1155	Grundzustand $(a_1')^2(e')^4 a_1''^2 A_2''$	2		1155
1	580		1		580
0	0		0		0

Die Lage der Terme zu $\nu_2 = 1$ ist nicht genau bekannt.

Für die folgende Diskussion wird angenommen, daß die Schwingungskordinate der nichtebenen Deformationsschwingung jeweils identisch ist mit dem Winkel ϑ_0 ; alle Schwingungen sollen harmonisch sein. Unter diesen Voraussetzungen folgt aus der für CH_3 berechneten extrem flachen Potentialkurve $E(\vartheta_0)$ von Fig. 3a, daß die Frequenz von ν_2 in CH_3 klein sein sollte im Vergleich mit anderen nichtebenen Deformationsschwingungen. Dies wird durch die folgende Zusammenstellung bestätigt:

ν_2	von CH_3	(580 cm^{-1})
ν_2	" NH_3	950 cm^{-1}
$\gamma\text{-CH}_2$	" Äthylen	949 cm^{-1}
$\gamma\text{-CH}_2$	" Isobutylen	888 cm^{-1}
$\gamma\text{-HCC}_2$	" Benzol	671 cm^{-1}

Die Modellrechnung erlaubt natürlich keine streng quantitativen Schlußfolgerungen und schließt daher auch ein schwaches Doppelminimum für CH_3 nicht aus.

Nach der Rechnung ist CH_3^+ eben, und wegen des steilen Anstiegs der Potentialkurve $E(\vartheta)$ nach Fig. 3b muß die Frequenz der symmetrischen Deformationsschwingung höher sein als in CH_3 . Genaue experimentelle Daten über die Frequenz von ν_2 in CH_3^+ sind nicht bekannt. Da jedoch die Ionisierungsenergie von CD_3 kleiner ist als die von CH_3 , muß mindestens die Summe der Normalfrequenzen in CH_3^+ größer sein als in CH_3 (7). Nimmt man an, daß die abflachende Wirkung des $2p_z$ -Elektrons von CH_3 auch schon bei Anregung nach 3s und 3d abnimmt, dann entspricht die für CH_3^+ berechnete Potentialkurve dem Vorschlag b von Herzberg mit einer größeren Distanz der Schwingungsterme in den angeregten Zuständen als im Grundzustand von CH_3 .

Der Zusammenhang zwischen dem Winkel ϑ und der Energie ist für CH_3 und CH_3^+ qualitativ richtig in unserem Modell. Da nach ihm CH_3 in Übereinstimmung mit der Erfahrung gerade an der Grenze zwischen planarer und pyramidaler Struktur steht, wird angenommen, daß der winkelabhängige Teil der Störenergie E'' die Energie erster Näherung so gut korrigiert, daß er auch zu quantitativen Schlußfolgerungen herangezogen werden kann.

Es liegt nahe, die Teilenergien von E'' zu vergleichen. Den Hauptteil der winkelabhängigen Polarisationsenergie liefert die Konfiguration $2s2p^6$, deren Beteiligung am Grundzustand die Polarisierung der 2s-Funktionen bewirkt. Die Polarisierung der Funktion für das p_z -Elektron bringt nur etwa ein Zehntel dieser Energie. Dieses Verhältnis ist etwas willkürlich, da in die Differenz $E_1^0 - E_m^0$ bei der Konfiguration $2s2p^6$ auch die Differenz der Elektronenwechselwirkung eingeht, bei den übrigen Konfigurationen jedoch nur die "wasserstoffähnlichen" Energien $-\frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{n_i^2} Z^2$ des Zustands m und des Grundzustands. Der Abstand des tiefsten angeregten Zustands vom Grundzustand beträgt im Pseudofluor CH_3 13,3 eV, im realen CH_3 liegt $(a_1)^2(e')^4 3s$ nur 5,7 eV darüber. Auch der Bereich der angeregten Zustände ist in unserer nullten Näherung mit 10,6 eV wesentlich größer als im CH_3 -Radikal mit 4,1 eV. Ginge man von einer besseren nullten Näherung aus, in der H' wirklich klein ist, so sollten die Gewichtungsfaktoren $1/(E_1^0 - E_m^0)$

aus Gl.(28) größer werden und sich relativ wenig unterscheiden. Es wäre interessant, für ein Kohlenstoffatom, das von drei über eine Kugelschale verschmierten Protonen umgeben ist, nach dem Hamiltonoperator (19) Näherungseigenfunktionen und -werte zu berechnen, zumal man über die Änderung der Integrale $R_k(nl, n'l')$ in den Matrixelementen H'_{lm} bei Verbesserung der nullten Näherung ohne explizite Rechnung kaum etwas aussagen kann.

Eine Modellrechnung sollte qualitative Aussagen über vergleichbare Eigenschaften ähnlicher Moleküle ermöglichen. Nach unserer am Beispiel CH_3 durchgeführten Rechnung hängt in der isoelektronischen Reihe $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_3 - \text{BH}_3^-$ die Form der Energiekurve $E(\xi)$ von zwei Dingen ab:

1. Von der Abstoßung der Protonen.

Je kleiner der Abstand R der Protonen vom Zentralatom ist, desto bevorzugter ist die ebene Konfiguration. R wird mit zunehmender effektiver Kernladungszahl wegen der Kontraktion der Elektronenwolke kleiner (vgl. Hartmann und Gliemann in (1c) und Abschn.IV).

2. Von der Polarisierbarkeit der Elektronenwolke.

Die Summanden $\frac{|H'_{lm}|^2}{E_0 - E_m}$ in E'' sind bei jedem Mitglied einer isoelektronischen Reihe von der gleichen Art. Ihr Betrag wird jedoch für verschiedene Moleküle verschieden sein und somit der Energiegewinn durch Deformation der ungestörten Elektronenverteilung. Die Differenz der Energie nullter Näherung des Grundzustands und des Zustands m , d.h. $\frac{A}{Z^4}l^2 - \frac{A}{Z^4}l'^2$ und - in einer besseren Näherung - die Differenz der Elektronenwechselwirkung, nimmt mit wachsender Kernladung zu. Für die Integrale

$R_k(nl|Z, n'l'|Z')$ in den Matrixelementen H'_{lm} wird angenommen, daß sie für $Z = Z'$ nur wenig von Z abhängen, und da in der obigen Rechnung die Konfiguration $2s2p^6$ mit $Z = Z'$ entscheidenden Anteil an E'' hat, werden die H'_{lm} in der isoelektronischen Reihe als konstant betrachtet. Unter dieser Voraussetzung nimmt die Polarisierbarkeit mit wachsendem Z ab.

Ein Pseudofluor XH_3 sollte daher umso "ebener" sein, je größer die effektive Kernladungszahl Z ist. Da CH_3 gerade noch eben ist, sollte NH_3^+ mit Sicherheit planar und BH_3^- pyramidal gebaut sein.*) Für NH_3^+ wird diese Aussage durch Untersuchungen

*) Vergleichswerte für Z von NH_3^+ , CH_3 und BH_3^- sind nach der Variationsrechnung in Abschn. IV: 3,3 - 2,6 - 2,0.

von Walsh (10) bestätigt. Er schließt aus dem UV-Spektrum von Ammoniak, daß NH_3^+ eben ist und die Frequenz der symmetrischen Deformationsschwingung etwa 920 cm^{-1} beträgt. Die Potentialkurve $E(\varphi)$ ist daher in der Näherung des harmonischen Oszillators für NH_3^+ steiler als für CH_3 .

Auch Hartmann und Gliemann (1c) erhalten bei der Berechnung der Pseudoneonatomie CH_3^- , NH_3 und OH_3^+ mit polarisierbaren Funktionen ein Ansteigen des Valenzwinkels HXH mit zunehmender effektiver Kernladungszahl. Der experimentell bestimmte HNH-Winkel in NH_3 ist $106^\circ 47'$, OH_3^+ soll einen HOH-Winkel von etwa 115° haben (18). Da in der LCAO-MO-Näherung die Molekülpyramide für Hydride vom Typ XH_3 nach Schmidtke (18) ebenfalls bei größeren Kernladungszahlen flacher wird, scheint das effektive Feld des Zentralatoms ein vernünftiger Begriff zur Diskussion der Winkelabhängigkeit der Bindungsenergie zu sein.

Die aus der Literatur bekannten Berechnungen von CH_3 kommen zu verschiedenen Ergebnissen. Penney (19) erhielt nach einer Valenzstruktur-Methode ebenes CH_3 . Nach SCF-LCAO-MO-Rechnungen von Lorquet und Lefebvre-Brion (20) sollte NH_3^+ nicht planar sein. Ihre Funktionen bevorzugen die pyramidale Kernkonfiguration, denn sie erhalten für die Inversion des Ammoniaks eine Potentialschwelle von 3,78 eV statt der experimentell gefundenen 0,25 eV (21). Schmidtke (18) findet, allerdings ohne Berücksichtigung der Kernabstoßung, daß NH_3^+ und CH_3 gerade noch eben sein sollten.

2. Energiewerte

Das Ziel der Störungsrechnung war es nicht, die Bildungsenergien von CH_3 und CH_3^+ zu berechnen. Da jedoch das a_2^- -Elektron von CH_3 in unserem Modell für die Winkelung des Moleküls wichtig ist, soll auch die Energie für die Abtrennung dieses Elektrons mit der experimentellen Ionisierungsenergie verglichen werden. Die einfache Pseudoneonmethode - d.h. die erste Näherung der Störungsrechnung - gibt wie Tab.8 zeigt brauchbare Werte dafür. Nach dem Franck-Condon-Prinzip muß bei der Berechnung der Ionisierungsenergie für CH_3^+ dieselbe Geometrie wie für CH_3 angenommen werden. Minimisiert man für beide die Energie in Abhängigkeit vom C-H-Abstand R, so wird das Ergebnis

schlechter (Tab.8a). Die Störungsrechnung zweiter Näherung bringt für das ebene CH_3 einen etwas besseren Wert. Für einen Winkel ϑ von 80° , der mit den Experimenten noch verträglich sein soll (7), ist die berechnete Ionisierungsenergie nur noch um 0,8 eV kleiner als die spektroskopisch gefundene Energie. Die Anwendung des Koopmansschen Satzes bei der SCF-Rechnung von Higuchi ergibt einen zu hohen Wert für die Ionisierungsenergie.

Tab.8a: Ionisierungsenergie von CH_3

Methode	E_I in eV	Fehler	Winkel ϑ
Experimentell (7) (spektrosk.)	9,843	--	(um 90°)
1. Näherung	mit $R=2,041$ (fest)	-15%	90°
	mit R optimal für CH_3 und CH_3^+	-21%	90°
SCF-LCAO-MO (14) (Koopmansscher Satz)	12,04	+22%	90°

Tab.8b: Abhängigkeit der Ionisierungsenergie E_I von CH_3 vom Winkel ϑ nach der Störungsrechnung zweiter Näherung

Winkel ϑ	90°	85°	80°	75°	74°	$70,5^\circ$
E_I in eV	8,519	8,650	9,047	9,692	9,853	10,48
Fehler	-13%	-12%	-8%	-1,5%	+0,1%	+6,4%

IV. Variationsrechnung

A. Die Methode

Der Grundgedanke der folgenden Variationsrechnung ist, die Eielektronenfunktionen nach wasserstoffähnlichen Funktionen zu entwickeln und die Entwicklungskoeffizienten und die effektiven Kernladungszahlen zu optimieren. Dieses Verfahren ist rechnerisch dem von Hartmann und Gliemann (1c) ähnlich. Ihre deformierbaren Eielektronenfunktionen sind einer Linearkombination von wasserstoffähnlichen Funktionen äquivalent, deren Koeffizienten durch die Wahl der Polarisationsfaktoren vorgegeben sind bis auf einen Variationsparameter. In einer kürzlich erschienenen Arbeit (2g) hat Moccia statt der wasserstoffähnlichen Funktionen Slatersche Funktionen benutzt. Da er die Entwicklungskoeffizienten nach dem Roothaanschen Verfahren (4) bestimmte, hat er nur Hydride mit abgeschlossenen Schalen berechnet.

Um den Rechenaufwand zu begrenzen, sollen jeweils nur zwei wasserstoffähnliche Funktionen mit gleichem Winkelanteil adaptiert werden, wodurch der Radialanteil der Eielektronenfunktionen flexibel wird.

In der Zustandsfunktion

$$(57) \quad \Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\nu=1}^N (-1)^{\nu} P_{\nu} \left\{ \psi(2s^+14) \psi(2s^-12) \psi(2p^+13) \dots \right\}$$

sind die Eielektronenfunktionen vom Typ

$$(58) \quad \psi(n, l, m) = N_1 \sum_n c_n^l R_{nl}(r|Z_n) \cdot Y_{lm}(\lambda, \varphi).$$

Die einfachsten Linearkombinationen sind

$$(59) \quad \begin{aligned} \psi(\bar{2}s) &= N_s \left(\phi(2s|Z_2) + c_s \cdot \phi(3s|Z_3) \right) \\ \psi(\bar{2}p) &= N_p \left(\phi(2p|Z_2) + c_p \cdot \phi(3p|Z_3) \right) \end{aligned}$$

Der Radialteil $N_1 \sum_n c_n \cdot R_{nl}(r|Z_n) = R(\bar{n}l)$ wird mit der Bedingung

$$(60) \quad Z_3 = \frac{3}{2} Z_2$$

und verschiedenen Kernladungszahlen Z , Z' und Z'' für die $\bar{2}s$ -, $\bar{2}p_{+1}$ - und $\bar{2}p_0$ -Funktion:

$$\begin{aligned}
 R(\overline{20} | Z) &= N_S \cdot Z^{3/2} \cdot e^{-1/2 \cdot Zr} \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ 1 + c_s - Z \left(\frac{1}{2} + c_s \right) r + \frac{1}{6} Z^2 c_s r^2 \right\} \\
 &= N_S \cdot Z^{3/2} \cdot e^{-1/2 \cdot Zr} (a_0 + a_1 r + a_2 r^2) \\
 R(\overline{21} | Z') &= N_{p \pm 1} \cdot Z^{3/2} \cdot e^{-1/2 \cdot Z' r} \frac{1}{\sqrt{12}} \left\{ 0 + Z' (\sqrt{6} + 4c_p) r - Z'^2 c_p r^2 \right\} \\
 (61) \quad &= N_{p \pm 1} \cdot Z^{3/2} \cdot e^{-1/2 \cdot Z' r} (b_0 + b_1 r + b_2 r^2) \\
 R(\overline{21} | Z'') &= N_{p0} \cdot Z^{3/2} \cdot e^{-1/2 \cdot Z'' r} \frac{1}{\sqrt{12}} \left\{ 0 + Z'' (\sqrt{6} + 4c_p) r - Z''^2 c_p r^2 \right\} \\
 &= N_{p0} \cdot Z^{3/2} \cdot e^{-1/2 \cdot Z'' r} (c_0 + c_1 r + c_2 r^2)
 \end{aligned}$$

Durch die Addition einer Funktion zur Hauptquantenzahl 3 wird der Grad des Polynomanteils der Funktionen der zweiten Schale um eins erhöht.

Die Normierungsfaktoren sind

$$\begin{aligned}
 (62) \quad N_S &= 1 / (1 + c_s (c_s - 1))^{1/2} \\
 N_p &= 1 / (1 + c_p (c_p - \frac{\sqrt{6}}{3}))^{1/2}
 \end{aligned}$$

Zum Hamiltonoperator (4) wird ein Glied $-\sum_i \frac{Z_{2i} + Z_{3i}}{r_i}$ addiert und subtrahiert und aus $\underline{H}$ der Operator

$$(63) \quad \underline{H}^0 = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_i \frac{Z_i}{r_i} - \sum_i \frac{Z_{2i} + Z_{3i}}{r_i} + \sum_i \frac{Z_{2i} + Z_{3i}}{r_i}$$

abgespalten. Der restliche Teil des Hamiltonoperators enthält die Glieder für die Elektronenwechselwirkung, die Wechselwirkung der Elektronen mit den Protonen und die Kernabstoßung:

$$(64) \quad \underline{H}' = \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \frac{1}{r_{i\lambda}} + \frac{3}{R} \left(Z + \frac{1}{\sqrt{3} \sin \vartheta_0} \right).$$

Als Näherungswert für die Energie wird das Integral

$$(65) \quad (\Psi, \underline{H}\Psi) = (\Psi, \underline{H}^0\Psi) + (\Psi, \underline{H}'\Psi)$$

berechnet. Es ist

$$\begin{aligned}
 (66) \quad (\Psi, \underline{H}^0\Psi) &= \sum_{i=1}^N (\psi(a_i|i), h_i^0 \psi(a_i|i)) \\
 &= \sum_{i=1}^N \left(\sum_{n=2,3} c_{ni} \phi_{ni}, \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z_{2i} + Z_{3i}}{r_i} \right) \sum_{n=2,3} c_{ni} \phi_{ni} \right) \\
 &\quad + \sum_{i=1}^N \left(\sum_{n=2,3} c_{ni} \phi_{ni}, -\frac{Z_0 - (Z_{2i} + Z_{3i})}{r_i} \sum_{n=2,3} c_{ni} \phi_{ni} \right)
 \end{aligned}$$

Das Integral $(\Psi, H^0 \Psi)$ wird für ein System mit acht Elektronen

$$\begin{aligned}
 E_0 = & \frac{2Z}{1 + c_s(c_s - 1)} \left[\frac{Z}{8} (1 + c_s(c_s + 1)) - \frac{1}{2} Z_0 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{3} c_s^2 \right) \right] \\
 (67) \quad & + \frac{4Z'}{1 + c_p(c_p - \sqrt{6}/3)} \left[\frac{Z'}{8} (1 + c_p(c_p + \sqrt{6}/3)) - \frac{1}{2} Z_0 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{3} c_p^2 \right) \right] \\
 & + \frac{2Z''}{1 + c_{p_0}(c_{p_0} - \sqrt{6}/3)} \left[\frac{Z''}{8} (1 + c_{p_0}(c_{p_0} + \sqrt{6}/3)) - \frac{1}{2} Z_0 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{3} c_{p_0}^2 \right) \right]
 \end{aligned}$$

E_0 für Systeme mit sechs Elektronen erhält man durch Streichen der letzten Zeile von Gl.(67); bei sieben Elektronen in der zweiten Schale muß diese Zeile mit $1/2$ multipliziert werden.

Die Integrale $(\Psi, \sum_{i \neq j} \frac{4}{r_{ij}} \Psi)$ und $(\Psi, \sum_i \sum_k \frac{-4}{r_{ik}} \Psi)$ unterscheiden sich von den in Teil III berechneten dadurch, daß der Polynomanteil der Einelektronenfunktionen nicht aus einem Laguerreschen Polynom in $2Zr/n$ besteht, sondern aus einem Polynom in r , dessen Koeffizienten nach Gl.(61) die Variationsparameter enthalten.

Die bei der Störungsrechnung angenommene Abschirmung der Kernladung des Zentralatoms durch die $1s$ -Elektronen um zwei Einheiten ist zu groß. Daher wurden auch Rechnungen mit einem Z_0^* durchgeführt, das als freier Parameter diente und so bestimmt wurde, daß die Energie des betreffenden freien Atoms den experimentellen Wert erhielt. Die so ermittelten Näherungswerte für die Energie sind keine obere Grenze für deren exakten Wert.

Die numerischen Rechnungen wurden mit Hilfe der elektronischen Rechenmaschine Zuse Z 23 ausgeführt. Die Integrale für die Elektronenwechselwirkung und die Wechselwirkung der Elektronen mit den Protonen wurden nicht explizit programmiert, sondern durch Unterprogramme berechnet; zum automatischen Aufsuchen des Energieminimums stand ebenfalls ein Programm zur Verfügung.

B. Ergebnisse

Die Variationsparameter c_p und c_{p_0} werden, wie sich bei Rechnungen für CH_3 und CH_3^+ zeigte, gleich Null. Für alle anderen Moleküle wurde daher von vornherein nur die $2s$ -Funktion durch einen $3s$ -Anteil verbessert.

1. Atome

a) Kohlenstoff

Zustand	Z	Z'	c_s	Z_o	-E/at.E.
$C^-(^4S)$	1,7823	2,8170	0,6248	4	5,065338
$C(^3P)$	1,9996	3,1517	0,5817	4	5,019743
$C(^1D)$	2,007	3,097	0,582	4	4,953842
$C(^1S)$	2,018	3,014	0,582	4	4,85718
$C^+(^2P)$	2,222	3,484	0,551	4	4,560442

Elektronenaffinität von C (in atomaren Einheiten)

experimentell: 0,0459±0,0011 (Seman und Branscomb (22))

berechnet: 0,045595 (Fehler -0,7%)

Ionisierungsenergie von C

experimentell: 0,414072

berechnet: 0,459301 (Fehler +10,9%)

b) Fluor

Zustand	Z	Z'	Z''	c_s	Z_o	-E/at.E.
$F^+(^3P)$	3,5714	5,4028	5,4690	0,5735	7	22,72515
$F^+(^1D)$	3,576	5,41	5,41	0,573	7	22,6109
$F(^2P)$	3,364	5,030	5,149	0,598	7	23,2298
$F^-(^1S)$	3,187	4,686	4,686	0,6159	7	23,10730

Elektronenaffinität von F

experimentell: 0,1267±0,0002 (Berry und Reimann (23))

berechnet: -0,1225 (negativ!)

Ionisierungsenergie von F

experimentell: 0,64041

berechnet: 0,50466 (Fehler -21%)

2. CH_3^+ mit angeregten Zuständen, CH_3 und CH_3^-

Im Vergleich zur Störungsrechnung erster Näherung mit anschließender Optimierung der allen Einelektronenfunktionen gemeinsamen effektiven Kernladungszahl sinkt die Energie stark ab, wenn man die flexiblen Radialfunktionen von Gl.(61) einführt. Die Verwendung verschiedener Kernladungszahlen allein bringt, in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten (3), keinen großen Energiegewinn.

a) Rechenergebnisse für den Grundzustand ($0^+0^-1^+1^-1^+1^-$) $^1A_1^{(1)}$ von CH_3^+

1. Einfache Pseudoneonmethode

	Z	R	-E/at.E.
(a)	2,9271	(2,0409)	5,836059
(b)	2,7974	2,2931	5,868944

2. Verschiedene effektive Kernladungszahlen

	Z(2s)	Z'(2p)	R	-E/at.E.
(a)	3,1380	2,8187	(2,0409)	5,854375
(b)	3,0100	2,6911	2,2858	5,885856

3. Eine eff. Kernladungszahl, angepaßte Radialfunktionen

	Z (= Z')	c _s	c _p	R	-E/at.E.
(a)	2,2772	0,4949	0,2392	(2,0409)	6,03067
(b)	2,1603	0,5091	0,2252	2,3437	6,079283

4. Verschiedene eff. Kernladungszahlen, angepaßte Radialfunktionen

	Z	Z'	c _s	c _p	R	-E/at.E.
(a)	2,1927	2,8064	0,5216	0	(2,0409)	6,04314
(b)	2,0667	2,647	0,5374	0	2,356	6,09548

5. Mit freiem Parameter $Z_0^* = 4,12879$

	Z	Z'	c _s	c _p	R	-E/at.E.
(a)	2,2417	2,8840	0,5248	(0)	(2,0409)	6,445143

Die Elektronendichte wurde für das letzte Beispiel berechnet (entsprechend unserem Ansatz unter Vernachlässigung der 1s-Elektronen). In der die Kerne enthaltenden Ebene ist sie maximal im Abstand $r = 1,55$ at.E. vom C-Atom. Die radiale Verteilungsfunktion eines 2s-Elektrons hat Maxima bei $r = 0,3, 1,8$ und $6,0$ mit den Funktionswerten $0,26, 0,61$ und $0,005$.

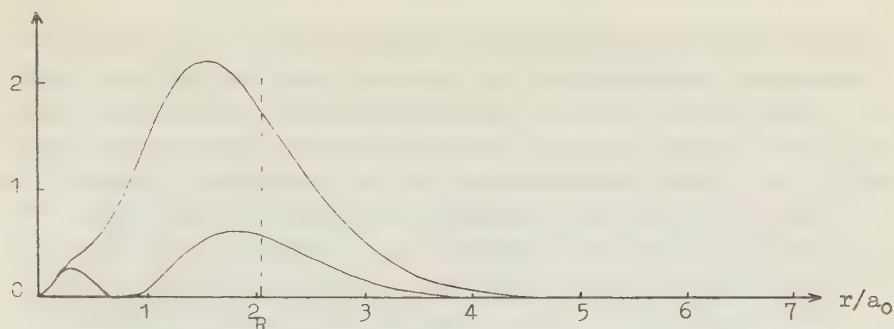


Fig.4: Elektronendichte für den Grundzustand von CH_3^+

Obere Kurve: Gesamtelektronendichte in der Ebene $\vartheta = 90^\circ$,

$$P(r, \vartheta = 90^\circ) = \sum_i R_{n_i l_i}^2(r_i) r_i^2 \theta_{l_i m_i}^2(\vartheta_i = 90^\circ)$$

Untere Kurve: Radiale Verteilungsfunktion für ein $\bar{2}s$ -Elektron, $P(r) = R_{20}^2(r) r^2$

Die senkrechte gestrichelte Linie markiert den vorgegebenen C-H-Abstand $R = 2,0409 a_0$

Nach Fig.4 ist das absolute Maximum der $\bar{2}s$ -Elektronendichte der Lage der Protonen besser angepaßt als das Maximum der Gesamtelektronendichte.

b) Die angeregten Zustände von CH_3^+ wurden mit $Z_0 = 4$, $R = 2,0409$ (experimenteller Wert für CH_3), verschiedenen effektiven Kernladungszahlen für die $2s$ -, $2p_{+1}$ - und die $2p_0$ -Funktion und mit angepaßter $2s$ -Funktion berechnet:

Zustand	Funktion (ohne Normierungsfaktor)	-E/at.E.
$^3E''$	$(0^+0^-1^+1^-0^+-1^-) + (0^+0^-1^+1^-0^+-1^+)$	5,918534
$^1E''$	$(0^+0^-1^+1^-0^+-1^-) - (0^+0^-1^+1^-0^+-1^+)$	5,857906
$^3A_2'$	$(0^+0^-1^+0^+0^--1^-) + (0^+0^-1^-0^+0^--1^+)$	5,700522
$^1E'$	$(0^+0^-1^+1^-0^+0^-)$	5,640849
$^1A_1'(2)$	$(0^+0^-1^+0^+0^--1^-) - (0^+0^-1^-0^+0^--1^+)$	(5,580)

Der Abstand des $^3E''$ -Zustands vom Grundzustand $^1A_1'(1)$ ist mit 0,1246 at.E. etwa um die Hälfte größer als bei der einfachen Pseudoneonmethode, bei der R für beide Zustände optimiert wurde. Die E'' -Zustände mit einem p_0 -Elektron sind eben, dagegen liegt das Energieminimum der Zustände $^3A_2'$ und $^1E'$ bei einem

Winkel ϑ von ungefähr 85° , wenn man einen festen C-H-Abstand von $2,0409 a_0$ vorgibt. Diese CH_3^+ -Zustände dürften in Wirklichkeit stark gewinkelt sein. Ihre Elektronendichteverteilung wird durch die nichtpolarisierten Funktionen schlechter beschrieben als die des ebenen Grundzustands, und der berechnete Abstand vom Grundzustand ist wahrscheinlich zu groß. Die Energie des $^1A_1(2)$ -Zustands wurde abgeschätzt (vgl. Tab.9). (Die Klassifizierung der Elektronenzustände nach irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe D_{3h} wird auch hier der Einfachheit halber und wegen der weitergehenden Differenzierung ohne Rücksicht auf die wirkliche oder angenommene Gestalt des Moleküls beibehalten).

Zu der nach dem Variationsverfahren ermittelten Energiefunktion $E(\vartheta)$ wurden die Polarisationsenergien aus der Störungsrechnung zweiter Näherung addiert, und zwar beim Zustand

$^1A_1(1)$ die Polarisationsenergie der 2s-Elektronen von CH_3^+ ,
 $\left. \begin{matrix} ^3E'' \\ ^1E'' \end{matrix} \right\}$ die Polarisationsenergie der 2s-Elektronen von CH_3^+ und
 " " des $2p_0$ -Elektrons von CH_3 ,
 $\left. \begin{matrix} ^3A_2' \\ ^1E' \end{matrix} \right\}$ die zweifache Polarisationsenergie des $2p_0$ -Elektrons
 von CH_3 .

Die erhaltenen Energiekurven sind in Fig.5 dargestellt. Die E'' -Zustände bleiben eben und ihre Energiekurven schneiden die des Grundzustands erst bei starker Winkelung. Die Zustände $^3A_2'$ und $^1E'$ haben nach Fig.5b ausgeprägte Energieminima bei ungefähr $\vartheta = 65^\circ$. Die so berechneten Energiedifferenzen für ebenes CH_3^+ und $\vartheta = 70,5^\circ$ (entsprechend einem HCH-Winkel von $109,5^\circ$) sind in Tab.9 zusammengestellt.

Tab.9: Energiedifferenz von CH_3^+ -Zuständen

Zustände	Ber. ΔE (in eV)		Bemerkung
	$\vartheta = 90^\circ$	$\vartheta = 70,5^\circ$	
$^3E'' - ^1A_1(1)$	3,4	1,2	
$^1E'' - ^3E''$	1,6	1,6	$\Delta E = 6/25 \cdot G_2(2p/Z', 2p/Z'')$
$^1E' - ^3A_2'$	1,6	1,6	$\Delta E = 6/25 \cdot F_2(2p/Z', 2p/Z')$
$^1A_1(2) - ^1E'$	(1,6)	(1,6)	$\Delta E = 6/25 \cdot F_2(2p/Z', 2p/Z')$ (geschätzte Werte)

Die Zustände $^1E''$ und $^3E''$ unterscheiden sich nur durch den Spinanteil der Zustandsfunktion. Ihre Energiedifferenz - und ebenfalls die der Zustände $^3A_2'$, $^1E'$ und $^1A_1'(2)$ - ist mit den in Tab.9 angegebenen Integralausdrücken identisch, wenn man gleiche effektive Kernladungszahlen in den verglichenen Zuständen voraussetzt. In der durchgeführten Rechnung hat dementsprechend für die Paare $^1E'' - ^3E''$ und $^1E' - ^3A_2'$ die Differenz der Elektronenwechselwirkung den größten Anteil an der gesamten Energiedifferenz, während die Wechselwirkung der Elektronen mit den Protonen nur wenig daran beteiligt ist.

Mit Hilfe der Werte von Tab.9 werden in Tab.10 $CH_3^+-X^-$ -Ionenpaare zugeordnet, die von Tsuda, Melton und Hamill durch Elektronenstoßversuche aus CH_4 und den Methylhalogeniden erhalten wurden (24).

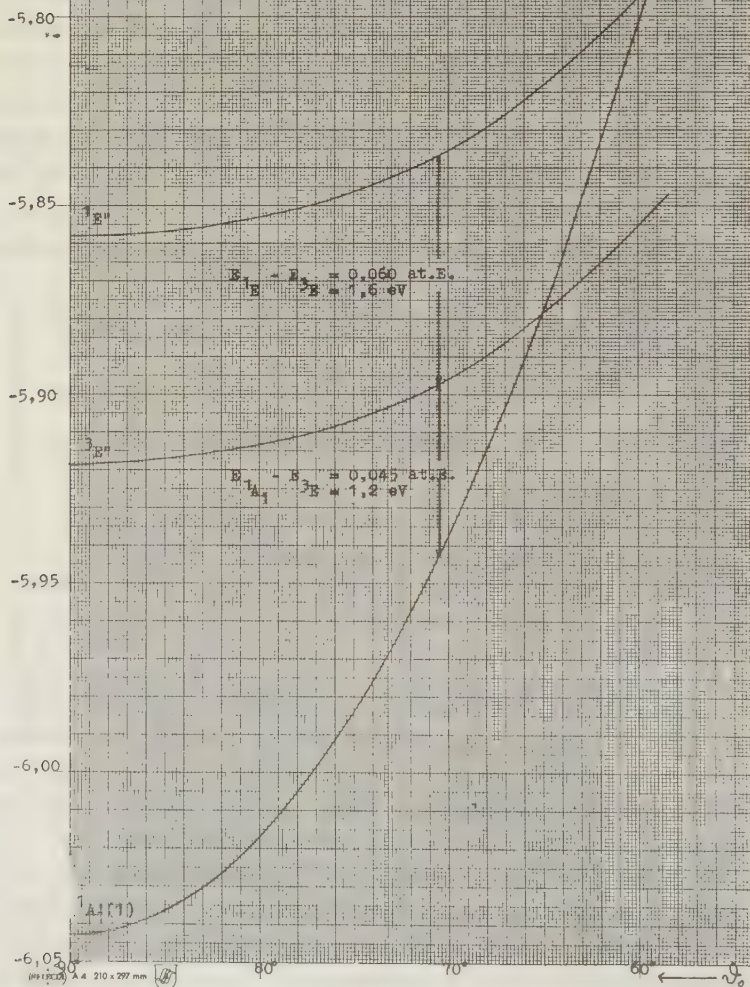
Tab.10: Beobachtete Energiedifferenz von $CH_3^+-X^-$ -Ionenpaaren und Zuordnungsvorschläge

Ionenpaar	Energie in eV	ΔE	Zuordnung von $(CH_3^+)^*$	
			A	B
$(CH_3^+)^{*0} + X^-$	0		$^1A_1'(1)$	$^3A_2'$
$(CH_3^+)^{*1} + X^-$	1,1	1,1	$^3E''$	$^3E''$
$(CH_3^+)^{*2} + X^-$	1,7	1,6	$^3A_2'$	$^1E'$
$(CH_3^+)^{*3} + X^-$	2,7	1,7	$^1E''$	$^1E''$
$(CH_3^+)^{*4} + X^-$	3,4		$^1E'$	$^1A_1'(2)$

Da der Übergang eines elektronisch angeregten CH_3X -Zustands in die Ionen $(CH_3^+)^*$ und X^- dem Franck-Condon-Prinzip unterworfen ist, werden als Vergleichswerte die für $\nu = 70,5^\circ$ berechneten Energiedifferenzen herangezogen. Wenn man den berechneten Energiedifferenzen von Zuständen mit verschiedener Anzahl von p_0 -Elektronen wegen der Unsicherheit bei der Berechnung der Winkelabhängigkeit der Energie keine große Bedeutung zumißt, erhält man die Zuordnungen A und B; weitere Möglichkeiten können nicht ausgeschlossen werden. Die berechneten Abstände der in den Spalten A und B untereinander angeordneten Zustände stimmen jeweils mit beobachteten Abständen überein.

Energie
in at.E.

Fig. 4a Grundzustand und angeregte Zustände von CH_3^+



Energie in eV

Fig. 4b: Angeregte Zustände von CH_3^+

-5,55

$1A_1(2)$

-5,60

$\Delta E = 1,6 \text{ eV}$

$1A_1$

-5,65

$\Delta E = 1,6 \text{ eV}$

$3A_2$

-5,70

-5,75

0°

80°

70°

60°

↖

A 4 210 x 297 mm

c) Energie und Ionisierungsenergie von CH_3

1. Einfache Pseudoneonmethode

Z	R	-E/at.E.	Ion.-En.	Fehler
(a) 2,7335	(2,0409)	6,142375	0,306316	-15,3%
(b) 2,6526	2,1912	6,156110	0,287166	-20,6%

2. Eine eff. Kernladungszahl, angepaßte Radialfunktionen

Z	c_s	$c_p=c_p$	R	-E/at.E.	Ion.-En.	Fehler
(a) 2,200	0,496	0,191	(2,0409)	6,33800	0,30735	-15,0%
(b) 2,118	0,506	0,177	2,250	6,36422	0,28494	-21,2%

3. Verschiedene eff. Kernladungszahlen, angepaßte Radialfunktionen

Z	Z'	Z''	c_s	$c_p=c_p$	R	-E/at.E.	Ion.-En.	Fehler
(a) 2,089	2,592	2,74	0,5341	0	(2,0409)	6,35662	0,31348	-13,3%

4. Mit freiem Parameter $Z_0^* = 4,12879$

Z	Z'	Z''	c_s	$c_p=c_p$	R	-E/at.E.	Ion.-En.	Fehler
(a) 2,135	2,658	2,86	0,5378	(0)	(2,0409)	6,81109	0,36595	+1,2%

d) Energie von CH_3^- und Elektronenaffinität von CH_3

1. Einfache Pseudoneonmethode

Z	R	-E/at.E.	El.-Aff./eV
(a) 2,5361	(2,0409)	6,03117	-3,03
(b) 2,4586	2,1863	6,04468	-3,03

2. Verschiedene eff. Kernladungszahlen, angepaßte Radialfunktionen

Z	Z'	Z''	c_s	$c_p=c_p$	R	-E/at.E.	El.-Aff./eV
(a) 2,003	2,43	2,39	0,547	(0)	(2,0409)	6,2574	-2,70

3. Mit freiem Parameter $Z_0^* = 4,12879$

Z	Z'	Z''	c_s	$c_p=c_p$	R	-E/at.E.	El.-Aff./eV
(a) 2,051	2,504	2,42	0,551	(0)	(2,0409)	6,74891	-1,69

Die Elektronenaffinität von CH_3 sollte positiv sein und etwa ein Elektronenvolt betragen (24). Die berechneten Werte sind jedoch ebenso wie bei Fluor in allen Fällen negativ. Die verwendeten Funktionen sind also wenig geeignet zur Berechnung der Energie negativ geladener Ionen mit abgeschlossenen Schalen. Eine Hartree-Fock-Rechnung gibt für Fluor (25) zwar eine positive, aber um etwa 2 eV zu kleine Elektronenaffinität.

3. Weitere Hydride mit 6, 7 und 8 Valenzelektronen

a) Die Energie von ebenem NH_3 , NH_3^+ und NH_3^{++}

Diese Moleküle wurden wie die Reihe CH_3^- , CH_3 und CH_3^+ mit den Zustandsfunktionen $(0^+0^-1^+1^-0^+0^-1^+-1^-)$ $1A_1$, $(0^+0^-1^+1^-0^+-1^+-1^-)$ $2A_2$ und $(0^+0^-1^+1^-1^+-1^-)$ $1A_1$ berechnet. Mit verschiedenen effektiven Kernladungszahlen für die 2s-, $2p_{+1}$ - und $2p_0$ -Funktion, angepaßter 2s-Radialfunktion und dem experimentell bestimmten N-H-Abstand von Ammoniak ($R = 1,912$) erhält man:

Molekül	Energie in at.E.		ΔE in eV		Fehler
	ber.	exp.	ber.	exp.	
NH_3	-11,1488	-11,73			
NH_3^+	-10,8521	-11,37	8,07	9,93	-18,7%
NH_3^{++}	-9,9912	-10,20	23,42	31,8	-26,4%
					$Z_0^* = 5,108083$
NH_3^+	-10,3471	-11,37			
NH_3^{++}	-9,5460	-10,20	21,80	31,8	-31,4%
					$Z_0 = 5$

Die experimentellen Werte für die Energie und die Ionisierungsenergie (10, 26) von NH_3 beziehen sich wie die berechneten auf die ebene Konfiguration des Moleküls (21). Die beobachtete Ionisierungsenergie von NH_3^+ (27) kann bis zu 3 eV zu groß sein; die Abweichung des berechneten Wertes vom experimentellen wäre dann gleich groß wie bei NH_3 . Die Absolutbeträge der Energie werden bei der Rechnung mit $Z_0 = 5$ um 9% (NH_3^+) und 6% (NH_3^{++}) zu klein. Mit einem Z_0^* , das so bestimmt wurde, daß die berechnete und experimentelle Energie des Stickstoffatoms übereinstimmen, sind die Abweichungen nur 5% bei NH_3 und NH_3^+ und 2% bei NH_3^{++} .

b) Elektronenaffinität von BH_3

Die für die Elektronenaffinität und die Ionisierungsenergie des Kohlenstoffatoms erhaltenen Werte, die im Gegensatz zu denen für Fluor sehr gut mit den experimentellen übereinstimmen, lassen erwarten, daß sich die dort verwendeten Funktionen auch zur Ermittlung der Energie negativ geladener Moleküle eignen, wenn diese als "vereinigtes Atom" nichtabgeschlossene Schalen besitzen.

Es wurde der Zustand

$$\begin{aligned} & (0^+ 0^- 1^+ 1^- - 1^+ - 1^-) \quad {}^1A_1 \text{ von } \text{BH}_3 \text{ und} \\ & (0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^+ - 1^+ - 1^-) \quad {}^2A_2 \text{ von } \text{BH}_3^- \text{ (eben)} \end{aligned}$$

berechnet:

1. mit $Z_0 = 3$

	Z	Z'	Z''	c_s	$c_p=c_p$	R	-E/at.E.	E_{BH_3}	$-E_{\text{BH}_3^-}$ /eV
BH ₃	1,746	2,136	-	0,490	(0)	(2,3)	3,50762		
BH ₃ ⁻	1,662	2,003	1,767	0,503	(0)	(2,3)	3,48438		-0,63
BH ₃	1,63	1,99	-	0,514	(0)	2,62	3,54173		

2. mit $Z_0^* = 3,167365$

	Z	Z'	Z''	c_s	$c_p=c_p$	R	-E/at.E.	E_{BH_3}	$-E_{\text{BH}_3^-}$ /eV
BH ₃	1,7988	2,2149	-	0,5021	(0)	(2,3)	3,88358		
BH ₃ ⁻	1,7142	2,0638	1,9334	0,5134	(0)	(2,3)	3,90447		+0,57

Die Elektronenaffinität von BH₃ ist nicht bekannt, dagegen wird die des Boratoms auf 0,33 eV geschätzt (28); die Elektronenaffinität des zu BH₃ isoelektronischen Sauerstoffs ist 1,465 eV (22). Die für den festen B-H-Abstand von 2,3 a₀ berechnete Energiedifferenz $E_{\text{BH}_3} - E_{\text{BH}_3^-}$ ist die vertikale Anlagerungsenergie eines Elektrons an BH₃. Die adiabatische Elektronenaffinität wäre die Energiedifferenz der beiden Moleküle im Grundzustand; in ihm ist nach Abschn. III BH₃⁻ wahrscheinlich pyramidal.

Der mit $Z_0 = 3$ berechnete Wert für die Energiedifferenz bei festgelegter Molekülgeometrie ist zwar negativ, aber sehr klein. Dies ist ein gutes Ergebnis, wenn man bedenkt, daß die Abschirmung der Ladung des Boratoms durch die 1s-Elektronen in dieser Rechnung nur sehr grob berücksichtigt wird. Die Abschirmung um zwei volle Ladungseinheiten bedeutet, daß die durch die 1s-Funktion beschriebene Ladungsverteilung zu einer Punktladung im Zentrum entartet ist. Die Ladungszahl Z_0^* , mit der die Energie des Boratoms den experimentellen Wert erhält, kompensiert für das freie Atom alle energetischen Effekte, die durch die Modellannahmen vernachlässigt werden. Die damit berechnete Anlagerungsenergie eines Elektrons an das BH₃-Molekül ist positiv und von der richtigen Größenordnung.

V. Zusammenfassung

Die von H. Hartmann begründete Pseudoneonmethode diente in ihrer einfachen Form zur Berechnung des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands von CH_3 und CH_3^+ . Danach hat der Grundzustand von CH_3 die Elektronenkonfiguration $(a_1)^2(e')^4 a_2''^2 A_2''$. Der erste angeregte Zustand $(a_1)^2(e')^3 (a_2'')^2 {}^2E'$ könnte aufgrund seiner berechneten Lage für die von Herzberg beobachtete Prädissoziation des Zustands $(a_1)^2(e')^4 3s {}^2A_1$ verantwortlich sein. Der Grundzustand von CH_3^+ hat die Elektronenkonfiguration $(a_1)^2(e')^4 {}^1A_1$, und der erste angeregte Zustand $(a_1)^2(e')^3 a_2''^3 E''$ liegt nach der Pseudoneonrechnung nur um 2,4 eV höher.

Um die Abhängigkeit der Energie von der Molekülgeometrie zu untersuchen, wurde die Pseudoneonmethode, die eine Störungsrechnung erster Näherung ist, zur zweiten Näherung erweitert. Diese gibt nur dann gute Resultate, wenn die Elektronenwechselwirkung in der nullten Näherung stärker als in der einfachen Abschirmfeldnäherung berücksichtigt wird. Die so erhaltene Energie von CH_3 und CH_3^+ wird als Funktion des Winkels φ zwischen der Figurenachse und den C-H-Bindungen graphisch und durch einen einfachen analytischen Näherungsausdruck dargestellt. CH_3 wird nach der zweiten Näherung gerade noch eben, seine Energie steigt bei Auslenkung des C-Atoms aus der Ebene der Protonen zunächst sehr langsam an. Ohne die Abstoßung der Protonen wäre es pyramidal, wie nach den Walshschen Regeln. Das CH_3^+ -Ion wird eben. Die Energiekurve $E(\varphi)$ von CH_3^+ steigt, wenn φ von 90° abweicht, in erster und zweiter Näherung steiler als die von CH_3 an in Übereinstimmung mit experimentell gestützten Annahmen über die Frequenz der nichtebenen Deformationsschwingung. Die Polarisierung der Gesamtelektronendichte durch die Beteiligung der höheren Funktionen nullter Näherung an der Funktion erster Näherung des Grundzustands wird durch die Polarisierung der Einlektronenfunktionen veranschaulicht.

Das störungstheoretische Modell ermöglicht es, die Änderung der Winkelabhängigkeit der Energie in einer isoelektronischen Reihe abzuschätzen. So sollte in der Reihe $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_3 - \text{BH}_3^-$ die ebene Kernkonfiguration um so begünstigter sein, je stärker das effektive Feld ist. In dem sich die Valenzelektronen bewegen: die

planare Anordnung der Kerne sollte bei NH_3^+ stabiler sein als bei CH_3 , BH_3^- sollte pyramidal sein. Die Frequenz der nichtebenen Deformationsschwingung von NH_3^+ ist tatsächlich höher als die bei CH_3 beobachtete.

Für CH_3^- , CH_3 , CH_3^+ , NH_3 , NH_3^+ , NH_3^{++} , BH_3^- und BH_3 wurden nach einem Variationsverfahren Energien und Bindungslängen berechnet. Die Pseudoneonmethode wurde dazu in Anlehnung an eine Arbeit von Hartmann und Gliemann (1c) dadurch verfeinert, daß die Einelektronenfunktionen nach wasserstoffähnlichen Funktionen entwickelt wurden. Die Entwicklungskoeffizienten und die effektiven Kernladungszahlen wurden bezüglich der Energie optimiert. Um den Rechenaufwand zu begrenzen, wurden jeweils nur zwei wasserstoffähnliche Funktionen gleicher Symmetrie addiert.

Mit diesen Einelektronenfunktionen sinkt die Energie von Atomen und XH_3 -Molekülen im Vergleich zu den nach der einfachen Pseudoneonmethode berechneten Werten stark ab, wobei die Ergebnisse bei Systemen mit offener Valenzschale besonders gut sind. Zum Beispiel erhält man für die Elektronenaffinität von Kohlenstoff fast den experimentellen Wert, und die vertikale Elektronenanlagerungsenergie von BH_3 , für die keine experimentellen Daten bekannt sind, ist von der erwarteten Größenordnung.

Von CH_3^+ wurden außer dem Grundzustand fünf angeregte Zustände untersucht. Die berechneten Energiedifferenzen von Zuständen mit gleicher Winkelabhängigkeit der Energie sind ebenso groß wie experimentell beobachtete Energiedifferenzen von CH_3^+ -Ionen (24). Sie konnten jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden.

Die nach der einfachen Pseudoneonmethode, der Störungsrechnung zweiter Näherung oder der Variationsrechnung mit flexiblen Radialfunktionen berechneten Ionisierungsenergien sind von ähnlicher Güte wie diejenigen, welche bei SCF-Verfahren durch Anwendung des Koopmansschen Satzes erhalten werden. Dagegen ist der Rechenaufwand bei der Pseudoneonmethode viel geringer.

VI. Anhang

A. Energieberechnungen

1. Integrale

Die Integrale $H'_{nm} = (\Psi_n^0, H' \Psi_m^0)$ setzen sich aus Integralen der Form

$$(A1) \quad (D', \underline{H}' D'')$$

zusammen, in denen D' und D'' im allgemeinen verschiedene Heisenberg-Slater-Determinanten sind. Hat man die Zeilenvektoren von D' und D'' durch Vertauschen soweit wie möglich in die gleiche Reihenfolge gebracht, so werden, wie in Lehrbüchern (12,13) dargestellt wird, Integrale des Typs $(D', \sum_i \underline{U}_i D'')$, in denen $\underline{U}_i$ von den Koordinaten eines Elektrons abhängt,

$$(A2) \quad \begin{aligned} a) &= \sum_i U(a'_i, a''_i), \text{ wenn } D' = D''. \\ b) &= U(a'_k, a''_k), \text{ wenn } D' \text{ und } D'' \text{ sich nur in dem durch} \\ &\quad a_k \text{ symbolisierten Satz von Quanten-} \\ &\quad \text{zahlen } n_k, l_k, m_k, s_k \text{ unterscheiden.} \\ c) &= 0, \text{ wenn } D' \text{ und } D'' \text{ in mehr als einem } a_i \\ &\quad \text{verschieden sind.} \end{aligned}$$

Es ist

$$(A3) \quad U(a'_k, a''_k) = \int \phi^*(a'_k/k) \underline{U}_k \phi(a''_k/k) d\tau.$$

Die Integrale des Typs $(D', \sum_{i \neq j} \underline{V}_{ij} D'')$, in denen $\underline{V}_{ij}$ von den Koordinaten zweier Elektronen abhängt, werden

$$(A4) \quad \begin{aligned} a) &= \sum_{i < j} \{ V(a'_i, a'_j; a'_i, a'_j) - V(a'_i, a'_j; a'_j, a'_i) \}, \text{ wenn } D' = D''. \\ b) &= \sum_{i \neq k} \{ V(a'_i, a'_k; a'_i, a''_k) - V(a'_i, a'_k; a''_k, a'_i) \}, \text{ wenn nur} \\ &\quad a'_k \neq a''_k. \\ c) &= V(a'_k, a'_1; a''_k, a''_1) - V(a'_k, a'_1; a''_1, a''_k), \text{ wenn nur } a'_k \neq a''_k \\ &\quad \text{und } a'_1 \neq a''_1. \\ d) &= 0, \text{ wenn in } D'' \text{ drei Einelektronenfunktionen} \\ &\quad \phi_{n,l,m,s} \text{ verschieden von denen in } D' \text{ sind.} \end{aligned}$$

Es ist

$$(A5) \quad V(a'_i, a'_j; a''_i, a''_j) = \int \phi^*(a'_i/i) \phi^*(a'_j/j) \underline{V}_{ij} \phi(a''_i/i) \phi(a''_j/j) d\tau.$$

Die Integrale

$$(D', \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} D'')$$

sind nach (A2)

$$(A6) \quad \begin{aligned} a) &= \sum_{i=1}^N \int_0^{\infty} R_{n_i l_i}^2(r_i) r_i dr_i, \text{ wenn } D' = D''. \\ b) &= \int_0^{\infty} R_{n_1 l_1}(r_k) R_{n_2 l_2}(r_k) r_k dr_k \cdot \delta(l_1, l_2) \delta(m_1, m_2) \delta(s_1, s_2), \\ &\text{wenn nur } a'_k \neq a''_k. \end{aligned}$$

Die Integrale

$$(D', \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} D'')$$

setzen sich nach (A4) aus Integralen des Typs (A5) zusammen. Diese sind im allgemeinsten Fall von der Form

$$(A7) \quad V(n_1 l_1 m_1 s_1, n_2 l_2 m_2 s_2; n_3 l_3 m_3 s_3, n_4 l_4 m_4 s_4) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k^*(l_3 m_3, l_1 m_1) c_k(l_2 m_2, l_4 m_4) R_k(n_1 l_1, n_2 l_2; n_3 l_3, n_4 l_4) \cdot \delta(m_1 + m_2, m_3 + m_4) \delta(s_1, s_3) \delta(s_2, s_4).$$

Es ist

$$(A8) \quad c_k(l_1 m_1, l_2 m_2) = \left\{ \frac{4\pi}{2k+1} \right\}^{1/2} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{l_1 m_1}^*(\vartheta, \varphi) Y_{l_2 m_2}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi,$$

mit $m = m_1 - m_2$,

$$(A9) \quad R_k(n_1 l_1, \dots, n_4 l_4) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} R_{n_1 l_1}(r_i) R_{n_2 l_2}(r_j) \frac{r_i^k}{r_j^{k+1}} R_{n_3 l_3}(r_i) \cdot R_{n_4 l_4}(r_j) r_i^2 r_j^2 dr_i dr_j.$$

Für k gilt die Bedingung

$$(A10) \quad \begin{cases} k + l_1 + l_2 = 2g, & (g = \text{ganze Zahl}) \\ |l_1 - l_2| \leq k \leq l_1 + l_2 \end{cases}$$

Im speziellen Fall (A4a) mit $D' = D''$ ist

$$(A11) \quad V(a_i^1, a_j^1; a_i^1, a_j^1) = \sum_k a_k(a_i, a_j) F_k(a_i, a_j)$$

$$(A12) \quad V(a_i^1, a_j^1; a_j^1, a_i^1) = \sum_k b_k(a_i, a_j) G_k(a_i, a_j) \delta(s_i, s_j)$$

mit

$$(A13) \quad a_k(a_i, a_j) = c_k^*(a_i, a_i) c_k(a_j, a_j)$$

$$(A14) \quad b_k(a_i, a_j) = c_k^*(a_j, a_i) c_k(a_j, a_i)$$

$$(A15) \quad F_k(a_i, a_j) = R_k(n_1 l_1, n_2 l_2; n_1 l_1, n_2 l_2)$$

$$(A16) \quad G_k(a_i, a_j) = R_k(n_1 l_1, n_2 l_2; n_2 l_2, n_1 l_1).$$

Die Integrale

$$(D', \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^3 \frac{-1}{r_{ik}} D'')$$

sind nach (A2)

$$(A17) \quad \begin{aligned} a) &= \sum_{i=1}^N (\phi(a_i'/i), \sum_{k=1}^3 \frac{-1}{r_{ik}} \phi(a_i'/i)), \text{ wenn } D' = D'' \\ b) &= (\phi(a_i'/i), \sum_{k=1}^3 \frac{-1}{r_{ik}} \phi(a_i''/i)), \text{ wenn nur } a_i' \neq a_i'' \end{aligned}$$

Es ist

$$\begin{aligned} & - \sum_{k=1}^3 \int \phi(n_1 l_1 m_1 s_1 / i) \frac{1}{r_{ik}} \phi(n_2 l_2 m_2 s_2 / i) d\tau_i \\ &= - \sum_{k=1}^3 \int R_{n_1 l_1}^*(r_i) \theta_{l_1 m_1}^*(\vartheta_i) \Phi_{m_1}^*(\varphi_i) \frac{1}{r_{ik}} R_{n_2 l_2}(r_i) \cdot \\ & \quad \cdot \theta_{l_2 m_2}(\vartheta_i) \Phi_{m_2}(\varphi_i) r_i^2 dr_i \sin \vartheta_i d\vartheta_i d\varphi_i \cdot \delta(s_1, s_2) \\ &= I \cdot \delta(s_1, s_2). \end{aligned}$$

Der reziproke Abstand des i-ten Elektrons vom k-ten Wasserkern wird nach Kugelfunktionen entwickelt:

$$(A18) \quad \frac{1}{r_{ik}} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{m=k} \frac{2}{2k+1} \frac{r_i^k}{r_{>}^{k+1}} \theta_k^m(\vartheta_i) \theta_k^m(\vartheta_k) e^{im(\varphi_i - \varphi_k)}.$$

Damit wird

$$\begin{aligned} I &= - \sum_k \sum_{l_1} \sum_m \int_0^\infty R_{n_1 l_1}(r_i) \frac{r_i^k}{r_{>}^{k+1}} R_{n_2 l_2}(r_i) r_i^2 dr_i \cdot \sqrt{\frac{2}{2k+1}} \theta_k^m(\vartheta_k) \cdot \\ & \quad \cdot \sqrt{\frac{2}{2k+1}} \theta_k^m(\vartheta_i) \theta_{l_1}^{m_1}(\vartheta_i) \theta_{l_2}^{m_2}(\vartheta_i) \sin \vartheta_i d\vartheta_i \cdot \left. \vphantom{\int_0^\infty} \right\} = c_k(l_1 m_1, l_2 m_2) \\ & \quad \cdot \frac{1}{2\pi} e^{-im\varphi_k} \int_0^{2\pi} e^{im\varphi_i} \cdot e^{i(-m_1+m_2)\varphi_i} d\varphi_i \cdot \left. \vphantom{\int_0^{2\pi}} \right\} \sim m = m_1 - m_2 \end{aligned}$$

Die Integration über φ ergibt 2π für $m = m_1 - m_2$ und sonst Null. Daher liefert die Summation über m nur für einen m -Wert einen von Null verschiedenen Beitrag. Es ist ϑ_k gleich ϑ_0 für alle k und

$$(A19) \quad \begin{aligned} \sum_{k=1}^3 e^{-im\varphi_k} &= \sum_{k=1}^3 e^{-i(m_1-m_2)\varphi_k} = \\ &= \begin{cases} 3 & \text{für } |m_1-m_2| = 0, 3, 6, \dots \\ 0 & \text{" } |m_1-m_2| = 1, 2, 4, 5, \dots \end{cases} \end{aligned}$$

Für $|m_1-m_2| = 0, 3, 6, \dots$ wird

$$(A20) \quad I = -3 \sum_k \int_0^\infty R_{n_1 l_1}(r_i) \frac{r_i^k}{r_{>}^{k+1}} R_{n_2 l_2}(r_i) r_i^2 dr_i \cdot \sqrt{\frac{2}{2k+1}} \theta_k^{m_1-m_2}(\vartheta_0) \cdot c_k(l_1 m_1, l_2 m_2)$$

Das Integral über r von (A20) wird abgekürzt durch $R_K(n_1 l_1, n_2 l_2)$ und, wenn $n_1 = n_2$ und $l_1 = l_2$ ist, durch $R_K(nl)$.

2. Energieberechnungen für die erste Näherung

Die Energie des Grundzustands ist in erster Näherung

$$\begin{aligned} E_1^{(1)} &= H_{11} = (\Psi_1^0, (\underline{H}^0 + \underline{H}') \Psi_1^0) \\ &= E_1^0 + H'_{11} = E_1^0 + E'_1 \end{aligned}$$

$$E_1^0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{n_i^2} Z^2$$

H' wird nach Gl.(35) aufgeteilt in $H'_1 + \dots + H'_4$ und es wird

$$E' = (\Psi^0, H' \Psi^0) = e_1 + e_2 + e_3 + e_4$$

mit

$$\begin{aligned} e_1 &= (\Psi^0, -\sum_{i=1}^N \frac{Z_0 - Z}{r_i} \Psi^0), \\ e_2 &= (\Psi^0, \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \Psi^0), \\ e_3 &= (\Psi^0, -\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^3 \frac{1}{r_{ik}} \Psi^0), \\ e_4 &= \frac{3}{R} (Z_0 + \frac{1}{\sqrt{3} \sin \vartheta_0}). \end{aligned} \quad (A21)$$

a) CH₃

Da die Zustände $(0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^+ - 1^+ - 1^-)$ $^2A_2''$
und $(0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^+ 0^- - 1^+)$ $^2E'$

aus dem selben Term des vereinigten Atoms hervorgehen, unterscheiden sich ihre Energieformeln nur durch e_3 , und es ist

$$\begin{aligned} E_1^0 &= -\frac{7}{8} Z^2 \\ e_1 &= -\frac{7}{4} (Z_0 - Z) Z \\ e_2 &= F_0(20, 20) + 10F_0(20, 21) + 10F_0(21, 21) \\ &\quad - \frac{4}{5} F_2(21, 21) - \frac{5}{3} G_1(20, 21) \\ &= \frac{863}{256} Z \end{aligned}$$

(Die Werte der a_K und b_K können den Tabellen von Eyring, Walter und Kimball (12) oder Condon und Shortley (13) entnommen werden, die hier vorkommenden F_K und G_K der Arbeit (1b).)

Die Wechselwirkung eines Protons mit den Elektronen einer

Neonkonfiguration gibt die folgende Zusammenstellung:

	i	l	m	$-e_3(i)$
	1	0	0	$R_0(20)$
	2	0	0	$R_0(20)$
	3	1	1	$R_0(21) - \frac{1}{10}(3\cos^2\vartheta_0 - 1)R_2(21)$
(A22)	4	1	1	$R_0(21) - \frac{1}{10}(3\cos^2\vartheta_0 - 1)R_2(21)$
	5	1	0	$R_0(21) + \frac{2}{10}(3\cos^2\vartheta_0 - 1)R_2(21)$
	6	1	0	$R_0(21) + \frac{2}{10}(3\cos^2\vartheta_0 - 1)R_2(21)$
	7	1	-1	$R_0(21) - \frac{1}{10}(3\cos^2\vartheta_0 - 1)R_2(21)$
	8	1	-1	$R_0(21) - \frac{1}{10}(3\cos^2\vartheta_0 - 1)R_2(21)$

Die Wechselwirkung der Elektronen mit den Protonen ist für den $^2A_2''$ -Grundzustand von CH_3

$$e_3(^2A_2'') = -3\{2R_0(20) + 5R_0(21) - \frac{2}{10}(3\cos^2\vartheta_0 - 1)R_2(21)\}$$

und für den $^2E'$ -Zustand von CH_3

$$e_3(^2E') = -3\{2R_0(20) + 5R_0(21) + \frac{1}{10}(3\cos^2\vartheta_0 - 1)R_2(21)\}.$$

Es ist

$$\begin{aligned} R_0(20) &= \frac{1}{R} \left\{ 1 - \frac{1}{8}e^{-x}[8+6x+2x^2+x^3] \right\} \\ R_0(21) &= \frac{1}{R} \left\{ 1 - \frac{1}{24}e^{-x}[24+18x+6x^2+x^3] \right\} \\ R_2(21) &= \frac{5}{24Rx^2} \left\{ 144 - e^{-x}[144+144x+72x^2+24x^3+6x^4+x^5] \right\} \end{aligned} \quad (A23)$$

mit $x = ZR$.

b) CH_3^+

Für die Zustände $(0^+0^-1^+1^-1^+1^-)$ 1A_1

und $(0^+0^-1^+1^-0^+1^-) + (0^+0^-1^+1^-0^-1^+)$ $^3E''$

ist

$$E^0 = -\frac{3}{4}Z^2$$

$$e_1 = -\frac{3}{2}(Z_0 - Z)Z.$$

e_2 und e_3 sind für die beiden Zustände verschieden:

$$\begin{aligned} e_2(^1A_1) &= F_0(20,20) + 8F_0(20,21) + 6F_0(21,21) \\ &\quad - \frac{6}{25}F_2(21,21) - \frac{4}{3}G_1(20,21) \end{aligned}$$

$$e_2(^1A_1) = \frac{6141}{2560}Z$$

$$e_2(^3E'') = F_0(20,20) + 8F_0(20,21) + 6F_0(21,21) \\ - \frac{3}{25}F_2(21,21) - \frac{4}{3}G_1(20,21) \\ = \frac{303}{128}Z$$

$$e_3(^1A_1) = -3 \left\{ 2R_0(20) + 4R_0(21) - \frac{4}{10}(3\cos^2\vartheta_0 - 1)R_2(21) \right\}$$

$$e_3(^3E'') = -3 \left\{ 2R_0(20) + 4R_0(21) - \frac{1}{10}(3\cos^2\vartheta_0 - 1)R_2(21) \right\}$$

3. Die Matricelemente H'_{lm} der zweiten Näherung

Die zur Berechnung der Matricelemente H'_{lm} benötigten Elektronenwechselwirkungsintegrale sind

$$R_0(20,21;20,31) = 0,02092Z \quad R_0(21,21;21,31) = 0,02865Z$$

$$R_1(20,21;31,20) = -0,00100Z \quad R_2(21,21;21,31) = 0,01794Z$$

Die Integrale $R(n_1l_1, n_2l_2)$ zur Berechnung der Wechselwirkung der Elektronen mit den Protonen sind

$$a) \quad R_1(20,21) = \frac{1}{8\sqrt{3}} \frac{1}{R} \left\{ -72 + e^{-x} [72 + 72x + 36x^2 + 12x^3 + 3x^4] \right\}$$

$$R_1(21,30) = \frac{0,349189}{100x} \left\{ 268,739 - e^{-\frac{5}{6}x} [268,739 + 223,949x + \right. \\ \left. + 93,312x^2 + 24,624x^3 + 4,32x^4 + 7,2x^5] \right\}$$

$$R_0(21,31) = \frac{0,16}{R} e^{-\frac{5}{6}x} [0,348000x + 0,320000x^2 + 0,133333x^3 \\ + 0,037037x^4]$$

$$R_2(21,31) = \frac{0,411523}{100R} \left\{ -6,191735 \cdot 10^3 + e^{-\frac{5}{6}x} [6,191735 \cdot 10^3 + \right. \\ \left. + 5,159780 \cdot 10^3x + 2,149908 \cdot 10^3x^2 + 0,597197 \cdot 10^3x^3 \right. \\ \left. + 0,124416 \cdot 10^3x^4 + 25,920x^5 + 7,200x^6] \right\}$$

mit $x = ZR$, $Z = Z'$.

$$b) \quad R_1(21,32) = \frac{Z^{5/2} \cdot Z'^{7/2}}{81\sqrt{5}} \frac{R^5}{x^7} \left\{ 240 - e^{-x} [240 + 240x + 120x^2 + 38x^3 + \right. \\ \left. + 8x^4 + x^5] \right\}$$

$$R_3(21,32) = \frac{7Z^{5/2} \cdot Z'^{7/2}}{243\sqrt{5}} \frac{R^5}{x^9} \left\{ 5760 - e^{-x} [5760 + 5760x + 2880x^2 + \right. \\ \left. + 960x^3 + 240x^4 + 48x^5 + 8x^6 + x^7] \right\}$$

mit $\frac{3Z+2Z'}{6}R = x$.

Die numerischen Werte der Integrale $R(n_1l_1, n_2l_2)$ für die in der Rechnung verwendeten Werte von R und Z gibt die folgende

Tabelle 11:

Integral	Wert für $\bar{R} = 2,2156 a_0$		$R(nl/Z, n'l'/Z'=1)$
	$Z=Z'=2,8271$	$Z=2,8271, Z'=1$	$R(nl/Z, n'l'/Z'=Z)$
$R_1(20,21)$	$-28,0324 \cdot 10^{-2}$		
$R_1(21,30)$	$-11,3878 \cdot 10^{-2}$		
$R_0(21,31)$	$4,0910 \cdot 10^{-2}$		
$R_2(21,31)$	$0,0282 \cdot 10^{-2}$		
$R_1(21,32)$	$18,8077 \cdot 10^{-2}$	$2,3345 \cdot 10^{-2}$	0,124
$R_3(21,32)$	$12,0581 \cdot 10^{-2}$	$1,3800 \cdot 10^{-2}$	0,114

Die Abhängigkeit der Integrale

$$(\phi_{nlm}(r_i, \vartheta_i, \varphi_i/Z), \frac{-1}{r_{ik}} \phi_{n'l'm'}(r_i, \vartheta_i, \varphi_i/Z'))$$

von Z' und n' bei festem Z und n soll im folgenden abgeschätzt werden. Diese Integrale sind nach (A20) gleich

$$-\sum_{\kappa} R_{\kappa}(nl/Z, n'l'/Z') \cdot \sqrt{\frac{2}{2\kappa+1}} \Theta_{\kappa}^{m_1-m_2}(\vartheta_0) \cdot c_{\kappa}(lm, l'm'),$$

wobei c_{κ} nur dann ungleich Null ist, wenn κ die durch die Bedingung (A10) festgelegten Werte annimmt. Von Z' und n' hängt nur

$$(A23) \quad \left. \begin{aligned} R_{\kappa}(nl/Z, n'l'/Z') &= \int_0^{\infty} R_{nl}(r/Z) R_{n'l'}(r/Z') \frac{r^{\kappa}}{r^{\kappa+1}} r^2 dr \\ &= \frac{1}{R^{\kappa+1}} \int_0^R R_{nl}(r/Z) R_{n'l'}(r/Z') r^{\kappa+2} dr \\ &\quad + R^{\kappa} \int_R^{\infty} R_{nl}(r/Z) R_{n'l'}(r/Z') r^{1-\kappa} dr \end{aligned} \right\} = I$$

$$\left. \begin{aligned} &\quad + R^{\kappa} \int_R^{\infty} R_{nl}(r/Z) R_{n'l'}(r/Z') r^{1-\kappa} dr \end{aligned} \right\} = II$$

ab. Der Radialteil wasserstoffähnlicher Funktionen ist

$$R_{nl}(r/Z) = N \cdot e^{-Z/n \cdot r} P_{n-1}(Zr).$$

N ist ein Normierungsfaktor, $P_m(x)$ ein Polynom m -ten Grades in x ; für BH_3 , CH_3 , NH_3 und deren Ionen ist $R \approx 2a_0$, Z zwischen 2 und 3,5 und $n = 2$. Wegen der Exponentialfunktion $e^{-Z/2 \cdot r}$ wird $R_{21}(r/Z)$ im Bereich r, R rasch klein und damit auch der Integrand von II, weshalb nur das erste Integral von (A23) untersucht wird. Es ist

$$(A24) \quad I = \frac{1}{R^{\kappa+1}} N \cdot N' \int_0^R e^{-(\frac{Z}{n} + \frac{Z'}{n'})r} P_{n-1}(Zr) P'_{n'-1}(Z'r) r^{\kappa+2} dr$$

$$\sim N \cdot N' \int_0^R e^{-(\frac{Z}{n} + \frac{Z'}{n'})r} Q_{n+n'+\kappa}(r) dr.$$

Die Koeffizienten des Produktpolynoms Q sind von der Form

$c_a Z^a c_b' Z'^b$ mit $a = 0$ und 1 , $b = 0, 1, 2, \dots, n'-1$. Die Teilintegrale zu den einzelnen Koeffizienten von Q sind

$$(A25) \quad T = N \cdot N' \cdot c_a Z^a c_b' Z'^b \int_0^R e^{-(\frac{Z}{n} + \frac{Z'}{n'})r} \cdot r^c dr, \quad c = a+b+\kappa+2$$

$$= N \cdot N' \cdot c_a Z^a c_b' Z'^b \cdot$$

$$\left[\frac{c!}{(\frac{Z}{n} + \frac{Z'}{n'})^{c+1}} - e^{-(\frac{Z}{n} + \frac{Z'}{n'})R} \left(\frac{R^c}{(\frac{Z}{n} + \frac{Z'}{n'})} + \sum_{k=1}^c \frac{c(c-1) \dots (c-k+1)}{(\frac{Z}{n} + \frac{Z'}{n'})^{k+1}} R^{c-k} \right) \right]$$

Mit fallendem Z' wächst der Betrag der beiden Ausdrücke in der eckigen Klammer, jedoch nur bis zu einem endlichen Grenzwert, und der gesamte Klammerausdruck ändert sich nur wenig. Die Teilintegrale T hängen daher überwiegend von dem Faktor

$$(A26) \quad N \cdot N' \cdot c_a Z^a c_b' Z'^b =$$

$$= \frac{[4(n-1-1)! \quad 4(n'-1-1)!]}{[n^4 [(n+1)!]^3 \quad n'^4 [(n'+1)!]^3]} c_a c_b' Z^{3/2+a} Z'^{3/2+b}$$

ab. Für 3d-Funktionen ist $b = 0, 1$ und 2 , im "Mittel" 1 , und damit T in etwa proportional $Z'^{5/2}$. Es sollte $R_\kappa(nl/Z, n'l'/Z'=1)$:
 $: R_\kappa(nl/Z, n'l'/Z'=Z) \approx Z^{-5/2}$ sein, für $Z = 2,8271$ also $0,674$. Das berechnete Verhältnis ist nach Tabelle 11 von der Größenordnung $1/10$. Der Beitrag zur Störenergie E'' , in die das Quadrat dieser Integrale eingeht, verhält sich für die beiden Werte von Z' ungefähr wie $1:100$.

Die Abhängigkeit von n' wird für den Spezialfall $l = l' = 0$ untersucht. Das Integral II von (A23) wird wieder vernachlässigt. Im Integranden der Teilintegrale T kommt r in der $(a+b+\kappa+2)$ -ten Potenz vor. a kann nur die Werte 0 und 1 haben, κ ist Null für $l = l' = 0$, b geht bis $n'-1$. Für $b = n'-1$ und großes n' wird $c = a+b+\kappa+2 \approx n'$ und damit

$$(A27) \quad T \approx N \cdot N' \cdot c_a Z^a c_{n'-1}' Z'^{n'-1} \int_0^R e^{-\frac{Z}{n}r} \cdot r^{n'} dr \sim$$

$$\sim \frac{1}{n^{5/2} n'!} \left[\frac{n'!}{(\frac{Z}{n})^{n'+1}} - e^{-\frac{Z}{n}R} \left(\frac{R^{n'}}{\frac{Z}{n}} + \sum_{k=1}^{n'} \frac{n'(n'-1) \dots (n'-k+1)}{(\frac{Z}{n})^{k+1}} R^{n'-k} \right) \right]$$

Wegen des Faktors $1/(n^{5/2} n'!)$ nimmt dieser Ausdruck mit wachsendem n' rasch ab. Für $b < n'-1$ und damit kleineres c wird T erst recht kleiner.

B. Transformationsverhalten der Termfunktionen

1. Charakterentafel zur Punktgruppe D_{3h}

Basis	gerade Funktionen							unger. Funktionen						
	E	σ_h	$2C_3$	$2S_3$	$3C_2'$	$3\sigma_v$	$\Gamma_{irr.}$	E	σ_h	$2C_3$	$2S_3$	$3C_2'$	$3\sigma_v$	$\Gamma_{irr.}$
S	1	1	1	1	1	1	A_1'	1	-1	1	-1	1	-1	A_1''
P_0	1	1	1	1	-1	-1	A_2'	1	-1	1	-1	-1	1	A_2''
P_1, P_{-1}	2	-2	-1	1	0	0	E''	2	2	-1	-1	0	0	E'
D_0	1	1	1	1	1	1	A_1'	1	-1	1	-1	1	-1	A_1''
D_1, D_{-1}	2	-2	-1	1	0	0	E''	2	2	-1	-1	0	0	E'
D_2, D_{-2}	2	2	-1	-1	0	0	E'	2	-2	-1	1	0	0	E''
F_0	1	1	1	1	-1	-1	A_2'	1	-1	1	-1	-1	1	A_2''
F_1, F_{-1}	2	-2	-1	1	0	0	E''	2	2	-1	-1	0	0	E'
F_2, F_{-2}	2	2	-1	-1	0	0	E'	2	-2	-1	1	0	0	E''
F_3, F_{-3}	2	-2	2	-2	0	0	$A_1'' + A_2''$	2	2	2	2	0	0	$A_1' + A_2'$
G_0	1	1	1	1	1	1	A_1'	1	-1	1	-1	1	-1	A_1''
G_1, G_{-1}	2	-2	-1	1	0	0	E''	2	2	-1	-1	0	0	E'
G_2, G_{-2}	2	2	-1	-1	0	0	E'	2	-2	-1	1	0	0	E''
G_3, G_{-3}	2	-2	2	-2	0	0	$A_1'' + A_2''$	2	2	2	2	0	0	$A_1' + A_2'$
G_4, G_{-4}	2	2	-1	-1	0	0	E'	2	-2	-1	1	0	0	E''

2. Die Punktgruppe C_{3v} ist eine Untergruppe von D_{3h} mit den Klassen E, $2C_3$ und $3\sigma_v$. Daher kann der Charakter einer Darstellung von C_{3v} , die durch eine gegebene Basis induziert wird, aus der entsprechenden Charakterentafel zur Punktgruppe D_{3h} entnommen werden.

Literaturverzeichnis

1. a) H.Hartmann, Z.Naturforsch. 2a,489 (1947)
b) H.Hartmann und G.Gliemann, Z.physik.Chemie (Frankf./M.)
15,108 (1958)
c) H.Hartmann und G.Gliemann, ibidem 19,29 (1959)
d) F.Grein, Dissertation Frankfurt/M. 1960
e) Tae-Kju Ha, Dissertation Frankfurt/M. 1963 und
Theor.chim.Acta 2,14 (1964)
2. a) R.A.Buckingham, H.S.W.Massey und S.R.Tibbs, Proc.Roy.Soc.
(London) A 178,119 (1941)
b) A.F.Saturno und R.G.Parr, J.Chem.Phys. 33,22 (1960)
c) J.M.Mills, Mol.Phys. 1,99 (1958) und 4,57 (1961)
d) E.L.Albasing und J.R.A.Cooper, Mol.Phys. 4,353 (1961)
e) F.Grein, Theor.chim.Acta 1,52 (1962)
f) P.Hauk, R.G.Parr und H.F.Hameka, J.Chem.Phys. 39, 2085
(1963)
g) R.Moccia, J.Chem.Phys. 40,2164 (1964)
3. D.M.Bishop, J.R.Hoyland und R.G.Parr, Mol.Phys. 6,467 (1963)
4. C.C.J.Roothaan, Rev.Mod.Phys. 23,69 (1951); 32,179 (1960)
5. H.Hartmann, Theorie d. chem. Bindung auf quantenth. Grund-
lage. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1954
Über "Molekülbildung und Polarisierung" in einer erweiterten
elektrostatischen Theorie s. S. 306 ff.
6. H.Hartmann, Z.Naturforsch. 15a,993 (1960)
7. G.Herzberg und J.Shoosmith, Canad.J.Phys. 34,523 (1956)
G.Herzberg, Proc.Roy.Soc. (London) A 262,291 (1961)
8. A.D.Walsh, J.Chem.Soc. 1953,2260 ff.
9. M.Born und R.Oppenheimer, Ann.Physik 84,457 (1927)
10. A.D.Walsh und P.A.Warsop, Trans.Paraday Soc. 57,345 (1961)
11. G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure,
Vol.2, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules.
Princeton: D. Van Nostrand Company 1959
12. H.Eyring, J.Walter und G.E.Kimball, Quantum Chemistry.
New York, John Wiley 1960.
13. E.U.Condon und G.H.Shortley, The Theory of Atomic Spectra.
Cambridge, University Press 1959.
14. J.Higuchi, a) J.Chem.Phys. 23,2197 (1955), b) 28,527 (1958)

15. M.Kotani in: Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology, hrsg. von P.-O.Löwdin und B.Pullmann, Academic Press, 1964
16. P.-O.Löwdin, Phys.Rev. 97,1509 (1955)
17. C.A.Coulson und J.G.Stamper, Mol.Phys. 6,609 (1963)
18. H.-H.Schmidtke, Z.Naturforsch. 17a,121 (1962)
19. W.G.Penney, Trans.Faraday Soc. 31,734 (1935)
20. J.C.Lorquet und H.Lefebvre-Brion, J.Chim.Phys. 57,85 (1960)
21. J.D.Swalen und J.A.Ibers, J.Chem.Phys. 36,1914 (1962)
22. M.L.Seman und L.M.Branscomb, Phys.Rev. 125,1602 (1962)
23. R.S.Berry und C.W.Reimann, J.Chem.Phys. 38,1540 (1963)
24. S.Tsuda, C.E.Melton und W.H.Hamill, J.Chem.Phys. 41,689 (1964)
25. L.C.Allen, J.Chem.Phys. 34,1156 (1961)
26. K.Watanabe und J.R.Mottl, J.Chem.Phys. 26,1773 (1957)
27. M.M.Mann, A.Hustrulid und J.T.Tate, Phys.Rev. 58,340 (1940)
28. B.Edlén, J.Chem.Phys. 33,98 (1960)

Lebenslauf

Am 28. Dezember 1930 wurde ich als Sohn des Schlossers Karl Müller und seiner Ehefrau Martha, geb. Schniepp, in Waldhausen bei Schorndorf (Württemberg) geboren.

Ich besuchte die Oberschule für Jungen in Schwäbisch Gmünd und legte dort am 21.6.1950 die Reifeprüfung ab. Nach dem Abitur absolvierte ich in Stuttgart einen einjährigen Kursus für die Ausbildung zum Chemotechniker und arbeitete ein Jahr im Laboratorium einer Scheideanstalt in Schwäbisch Gmünd.

Mit dem Chemiestudium begann ich im Wintersemester 1952/53 an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main. Wegen besonderer finanzieller Belastungen meiner Eltern war ich bald gezwungen, mir den größten Teil meines Lebensunterhaltes selbst zu verdienen. Ein Studienjahr verlor ich durch Krankheit. Im Februar 1958 bestand ich die Diplom-Vorprüfung. Nach vier Semestern an der Technischen Hochschule in Karlsruhe legte ich im Mai 1960 die mündliche Diplom-Hauptprüfung ab und fertigte anschließend am Institut für Physikalische Chemie in Karlsruhe bei Privatdozent Dr. W. Zeil eine Diplomarbeit an mit dem Thema "Molekülspektroskopische Untersuchungen an perdeuterierten tert.-Butylverbindungen zur Strukturbestimmung des tert.-Butylchlorids und zur Klärung des Problems der O-H-Deformationsschwingung".

Mit der vorliegenden Dissertation begann ich nach Einarbeitung in die Methoden der theoretischen Chemie im Sommer 1961 am Institut für Physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main unter der Leitung von Prof. Dr. H. Hartmann.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Hartmann, danke ich herzlich für die Erteilung des Themas und für richtungsweisende und fördernde Diskussionen.

Herrn Privatdozent Dr. K.-H. Hansen danke ich für nützliche Hinweise.

Herrn cand. phys. M. Hürthle bin ich für die Überlassung von Rechenprogrammen und Unterstützung bei der Programmierung zu Dank verpflichtet.

Dem Fonds der chemischen Industrie danke ich für finanzielle Unterstützung.

